



Universidade de Évora
Curso de Mestrado em Química

*Influência do tipo de mordentes e corantes utilizados no
tingimento na fotodegradação de lãs de Tapetes de
Arraiolos do século XVIII*



Susana Isabel Nobre Salvador

Dissertação apresentada na Universidade de Évora para obtenção do grau de Mestre em
Química

Orientadora: Professora Doutora Dora Maria Fonseca Martins Ginja Teixeira

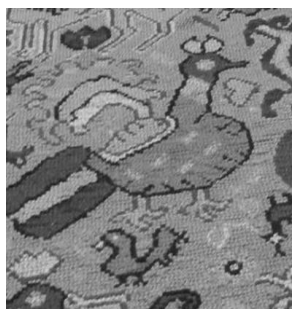
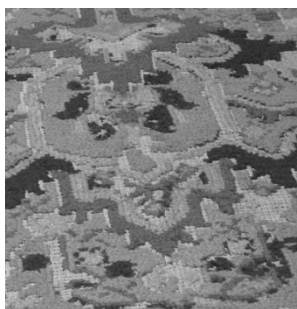
Co-orientadoras: Professora Doutora Cristina Maria Barrocas Dias e Professora Doutora
Teresa Alexandra Ferreira

Évora
2011



Universidade de Évora
Curso de Mestrado em Química

*Influência do tipo de mordentes e corantes utilizados no
tingimento na fotodegradação de lãs de Tapetes de
Arraiolos do século XVIII*



Susana Isabel Nobre Salvador

Dissertação apresentada na Universidade de Évora para obtenção do grau de Mestre em
Química

Orientadora: Professora Doutora Dora Maria Fonseca Martins Ginja Teixeira
Co-orientadoras: Professora Doutora Cristina Maria Barrocas Dias e Professora Doutora
Teresa Alexandra Ferreira

Évora
2011

Agradecimentos

Quero agradecer, em primeiro lugar, à Prof. Dr.^a Dora Teixeira por ter orientado o meu trabalho e por todo o apoio e compreensão prestados ao longo destes dois anos. Mais uma vez conseguiu cativar e aumentar o meu interesse pela investigação. Agradeço também à co-orientadora Prof. Dr.^a Teresa Ferreira por todo o empenho e disponibilidade para ajudar e à co-orientadora Prof. Dr.^a Cristina Dias por toda a ajuda cedida. Agradeço também às três a amizade que sempre demonstraram e os bons momentos passados! Muito obrigada!

Quero agradecer à FCT, pelo apoio financeiro para o projecto REMATAR (PTDC/HAH/64045/2006), ao Centro HERCULES e à Universidade de Évora, ao Laboratório de Conservação e Restauro José de Figueiredo do IMC, em Lisboa, e ao Laboratório de Análises do serviço de espectroscopia de emissão atómica do REQUIMTE na Universidade Nova de Lisboa.

Agradeço à Helena Vargas por toda a ajuda dispensada na parte de colorimetria e envelhecimento, à Eng. Graça Machado pela disponibilização do liofilizador, à Eng. Maria do Céu pela ajuda com o aparelho de espectrometria de absorção atómica, ao Prof. Dr. Luís Martins pela disponibilização do ultra-sons e ao Prof. Dr. Marco Gomes Silva pela realização das análises de ICP.

Quero agradecer também à Ana Manhita por toda a ajuda, amizade e pela sua grande disponibilidade. Agradeço também à Lúcia Tobias por todo o companheirismo, ajuda e boa disposição em todos os momentos que passámos juntas. Um muito obrigada à Vanda Santos por toda a ajuda. Agradeço também por toda a companhia, amizade e ajuda dos colegas de laboratório Carolina, Bete, Vanda, Pedro e Sérgio. A todos muito obrigada!

O meu agradecimento mais especial vai para o Miguel Valadas por ser também um marido especial e por estar sempre comigo, apoiar-me e ajudar-me ao longo desta fase. Fica um grande beijo para a minha filhota Sofia Valadas, que esteve sempre presente ao longo deste trabalho e que embora a sua chegada o tenha atrapalhado um pouco também me deu ânimo e força para continuar!

Agradeço em especial aos meus pais, António Salvador e Hortense Salvador e à minha irmã Daniela Salvador por todo o apoio, preocupação e ajuda, mesmo estando longe. Sem vocês eu nunca teria chegado até aqui! Um grande obrigado!

Aos meus sogros José Valadas e Filomena Valadas pelo apoio e ajuda a todos os níveis. Também foram um grande incentivo para a concretização deste projecto. Obrigada!

Quero agradecer ainda à Patrícia Boieiro pela sua amizade que se manteve intacta, pelas palavras de ânimo e pelos bons momentos que passamos juntas. Obrigada!

E ainda à Nadine Pereira pela amizade que nos manteve sempre em contacto e por toda a força e energia que me transmitiu ao longo deste trabalho.

Resumo

Neste trabalho estudou-se a influência da natureza química e concentração do mordente e método de tingimento, na cor de lã tingida com cochinha e alecrim. A cor das amostras foi avaliada por colorimetria, antes e depois de sujeitas a fotodegradação. Os cromóforos foram identificados por LC-DAD-MS no banho de tingimento e lãs antes e depois da fotodegradação; a quantificação dos mordentes foi efectuada por ICP-AES (alumínio) e EAA (cobre e ferro). O desvanecimento das cores é mais acentuado nas amostras mordentadas com ferro e alumínio, respectivamente para lãs tingidas com alecrim e cochinha, o que foi correlacionado com a diminuição do ácido rosmarínico nas amostras de alecrim, e do ácido carmínico e isómeros dcIV e dcVII nas amostras tingidas com cochinha.

Através da análise de amostras de lã de tapetes de Arraiolos do séc. XVIII foram identificados índigo, lírio-dos-tintureiros, pau-brasil, trovisco e garança. Foram identificados mordentes de alumínio e ferro.

On the influence of the mordant and dye on the photodegradation of natural dyed wool from Arraiolos carpets of the 18th century

Abstract

The influence of the chemical nature of mordant, concentration of mordant bath and dyeing procedure, on the color hue of wool dyed with cochineal and rosemary were studied. The sample colors were evaluated by colorimetry before and after sample artificial light ageing. Fading was observed in all samples, being more pronounced in samples mordanted with iron and aluminum, respectively in wool dyed with rosemary and cochineal. Chromophore identification was achieved by LC-DAD-MS and mordant quantification was done by ICP-AES (aluminium) and AAS (copper and iron). Sample light fading was correlated with the amounts of rosmarinic acid in samples dyed with rosemary, and carminic acid and its isomers dcIV and dcVII in the samples dyed with cochineal.

Analysis of samples from 18th century Arraiolos carpets identified the use of indigo, weld, brazilwood, spurge flax and madder. Aluminum and iron were identified as mordants.

Índice

<i>Agradecimentos</i>	i
<i>Resumo</i>	iii
<i>Abstract</i>	iv
<i>Índice</i>	v
<i>Lista de abreviaturas</i>	viii
<i>Índice de tabelas</i>	x
<i>Índice de figuras</i>	xii
1. Introdução teórica	1
1.1 Os tapetes de Arraiolos - Origem e Manufatura.....	2
1.2 Tingimento de lã com Corantes Naturais.....	5
1.2.1 As origens do tingimento.....	5
1.2.2 Os Corantes Naturais.....	6
1.2.3 Corantes naturais vermelhos.....	8
1.2.3.1 Corantes vermelhos de origem animal.....	8
1.2.3.2 Corantes vermelhos de origem vegetal.....	11
1.2.4 Corantes naturais amarelos.....	12
1.2.4.1 Corantes amarelos de origem vegetal.....	12
1.2.5 Corantes naturais azuis.....	16
1.2.5.1 Corantes azuis de origem vegetal.....	16
1.2.6 Corantes naturais castanhos e pretos.....	17
1.2.6.1 Corantes castanhos e pretos de origem vegetal.....	17
1.2.7 As fibras de lã.....	19
1.2.8 O tingimento de lã e o uso de mordentes.....	20
1.2.9 O envelhecimento das fibras de lã.....	22
1.3 Técnicas de caracterização.....	24
1.3.1 Colorimetria.....	24
1.3.2 Espectrometria de absorção atómica.....	26
1.3.3 Espectrometria de emissão atómica por plasma induzido acoplado.....	27
1.3.4 Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por <i>diode-array</i> e espectrometria de massa com ionização por <i>electrospray</i>	29
1.3.4.1 Extracção da amostra para análise por LC-DAD-ESI-MS.....	31

2. Materiais e Métodos.....	33
2.1 Reagentes e Solventes.....	34
2.2 Lãs e corantes.....	34
A. Tingimento de lã com corantes naturais.....	35
A.1 Mordentagem e tingimento.....	35
A.1.1 Procedimento experimental do método MDT.....	36
A.1.2 Procedimento experimental do método M+T.....	37
A.2 Estudos de envelhecimento artificial.....	37
A.3. Técnicas de análise.....	37
A.3.1 Análise colorimétrica.....	37
A.3.2 Análise dos mordentes.....	38
A.3.2.1 ICP-AES.....	38
A.3.2.2 EAA.....	38
A.3.3 Análise dos corantes.....	40
B. Estudo de amostras de tapetes de Arraiolos do século XVIII.....	42
B.1 Amostragem.....	42
B.2. Técnicas de análise.....	42
B.2.1 Análise dos corantes.....	42
B.2.2 Análise dos mordentes.....	44
3. Resultados e Discussão.....	45
A. Tingimento de lã com corantes naturais.....	47
A.1 Análise colorimétrica.....	47
A.1.1 Amostras mordentadas com com sulfato duplo de alumínio e potássio..	47
A.1.2 Amostras mordentadas com sulfato de cobre (II).....	48
A.1.3 Amostras mordentadas com sulfato de ferro (II).....	50
A.2 Estudos de envelhecimento artificial.....	52
A.2.1 Amostras mordentadas com com sulfato duplo de alumínio e potássio..	52
A.2.2 Amostras mordentadas com sulfato de cobre (II).....	56
A.2.3 Amostras mordentada com sulfato de ferro (II).....	58
A.3 Análise dos mordentes.....	62
A.3.1 Quantificação do alumínio.....	62
A.3.2 Quantificação do cobre.....	64
A.3.3 Quantificação do ferro.....	65
A.4 Análise dos corantes.....	66

A.4.1 Alecrim.....	67
A.4.1.1 Identificação dos compostos presentes no banho de tingimento e no extracto de lã tingida com alecrim.....	67
A.4.1.2 Análise da degradação do ácido rosmarínico na lã tingida com alecrim.....	78
A.4.2 Cochinilha.....	80
A.4.2.1 Identificação dos compostos presentes no banho de tingimento e no extracto de lã tingida com cochinilha.....	80
A.4.2.2 Análise da degradação do ácido carmínico e isómeros dcIV e dcVII na lã tingida com cochinilha.....	85
B. Estudo de amostras de tapetes de Arraiolos do século XVIII.....	89
B.1 Caracterização e amostragem dos tapetes em estudo.....	89
B.2 Identificação dos corantes e mordentes usados no tingimento das lãs dos tapetes em estudo.....	91
4. Conclusões e Perspectivas Futuras.....	105
4.1 Conclusões.....	106
4.2 Perspectivas Futuras.....	109
5. Referências Bibliográficas.....	110
Anexos.....	A1
Anexo I.....	A2
Anexo II.....	A5
Anexo III.....	A12
Anexo IV.....	A13

Lista de Abreviaturas

ACN – Acetonitrilo

AF – Ácido fórmico

API – Ionização à pressão atmosférica (*Atmospheric Pressure Ionization*)

c.d.o. – Comprimento de onda

CIE – Comissão Internacional de Iluminação (*Commission Internationale de l'Eclairage*)

CIELAB – Modelo de cor CIE L*a*b*

d.d.p. – Diferença de potencial

DAD – *Diode array*

DMF – N,N-dimetilformamida

EAA – Espectrometria de Absorção Atômica

EDTA – Ácido etilenodiaminotetraacético

ER – Electrões Retrodifundidos

ES – Electrões Secundários

ESI – Ionização por *electrospray*

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (*High performance liquid chromatography*)

ICP – Plasma induzido acoplado (*Inductively Coupled Plasma*)

ICP-AES – Espectrometria de emissão atômica por plasma induzido acoplado (*Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry*)

IT – Armadilha de iões (*Ion Trap*)

LC-DAD-ESI-MS – Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por *diode-array* e espectrometria de massa com ionização por *electrospray*

LOD – Limite de detecção

LOQ – Limite de quantificação

m/z – Razão massa/carga

M+T – Método de mordentagem e tingimento em simultâneo

MDT – Método de pré-mordentagem

MeOH - Metanol

MEV – Microscopia electrónica de varrimento

MEV-EDS – Microscopia electrónica de varrimento combinada com microanálise de raio X

min – Minutos

MNAA — Museu Nacional de Arte Antiga

MRM – Monitorização de múltiplas reacções (*Multiple Reaction Monitoring*)

MS – Espectrometria de massa (*Mass Spectrometry*)

ODS - Octadecilsilano

SIM – Monitorização do ião seleccionado (*Single Ion Monitoring*)

SRM – Monitorização da reacção seleccionada (*Selected Reaction Monitoring*)

TIC – Corrente iónica total (*Total Ion Current*)

t_R – Tempo de retenção

u.m.a. – Unidade de massa atómica

UV – Ultravioleta

UV-Vis – Ultravioleta-visível

ΔE – Variação da cor

λ_{máx} – Comprimento de onda máximo de absorção

Índice de tabelas

Tabela 1: Estrutura química de derivados de antraquinonas vermelhas de origem animal.....	9
Tabela 2: Componentes majoritários das diferentes espécies de insectos parasitas.....	10
Tabela 3: Composição de fontes naturais de corantes amarelos derivados de flavonóides.....	14
Tabela 4: Características dos reagentes e solventes utilizados.....	34
Tabela 5: Mordentes e respectivas concentrações usadas nos banhos de mordentagem.....	35
Tabela 6: Gradientes utilizados na análise das amostras de lã tingida com cochinha e alecrim.....	41
Tabela 7: Condições de análise de full MS, MS ² e SRM das amostras de lã tingida com cochinha e alecrim.....	41
Tabela 8: Gradiente utilizado na análise das amostras dos Tapetes de Arraiolos.....	42
Tabela 9: Condições de análise de full MS das amostras de lã dos tapetes em estudo.....	43
Tabela 10: Concentração das soluções padrão de corantes analisadas.....	43
Tabela 11: Valores das coordenadas L*a*b* e cores correspondentes, obtidas com recurso ao programa Photoshop®, para as amostras de lã tingidas com alecrim (I) e cochinha (II). As fibras foram mordentadas com KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O em diferentes concentrações e pelos métodos M+T (a) e MDT (b).....	47
Tabela 12: Valores das coordenadas L*a*b* e cores correspondentes, obtidas com recurso ao programa Photoshop®, para as amostras de lã tingidas com alecrim (I) e cochinha (II). As fibras foram mordentadas com CuSO ₄ ·5H ₂ O em diferentes concentrações e pelos métodos M+T (a) e MDT (b).....	49
Tabela 13: Valores das coordenadas L*a*b* e cores correspondentes, obtidas com recurso ao programa Photoshop®, para as amostras de lã tingidas com alecrim (I) e cochinha (II). As fibras foram mordentadas com FeSO ₄ ·7H ₂ O em diferentes concentrações e pelos métodos M+T (a) e MDT (b).....	50
Tabela 14: Identificação por LC-DAD e LC-ESI-MS dos picos dos cromatogramas do banho de tingimento e do extracto de lã tingida com alecrim (<i>Rosmarinus officinalis</i>).....	73
Tabela 15: Identificação por LC-DAD e LC-ESI-MS dos picos dos cromatogramas do banho de tingimento e do extracto de lã tingida com cochinha (<i>Dactilopius coccus</i> Costa).....	83
Tabela 16: Identificação por LC-DAD e LC-ESI-MS dos padrões de cromóforos.....	91
Tabela 17: Identificação dos corantes das amostras de lã recolhidas do tapete MNAA 32.....	98
Tabela 18: Identificação dos corantes das amostras de lã recolhidas do tapete MNAA 35.....	100

Tabela I.1: Massas de $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pesadas para preparar os banhos de mordente e massas de lã e cochinha usadas no tingimento, pelos métodos MDT e M+T. Notação utilizada para designar as amostras. Na coluna da direita é indicada a concentração do banho de mordente em mg de cátion metálico (Me) do mordente por grama de lã ($\text{mg}_{\text{Me}}/\text{g}_{\text{lã}}$)..... A2

Tabela I.2: Massas de $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pesadas para preparar os banhos de mordente e massas de lã e alecrim usadas no tingimento, pelos métodos MDT e M+T. Notação utilizada para designar as amostras. Na coluna da direita é indicada a concentração do banho de mordente em mg de cátion metálico (Me) do mordente por grama de lã ($\text{mg}_{\text{Me}}/\text{g}_{\text{lã}}$)..... A3

Tabela I.3: Valores de pH dos vários banhos usados nos processos de tingimentos pelo método MDT..... A4

Tabela I.4: Valores de pH dos vários banhos usados nos processos de tingimentos pelo método M+T..... A4

Tabela II.1: Valores das coordenadas $L^*a^*b^*$ e cor correspondente obtida com recurso ao programa Photoshop® para as amostras tingidas com alecrim e mordentadas com $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ nas concentrações 0.0030 mol/dm^3 (I), 0.0085 mol/dm^3 (II) e 0.1000 mol/dm^3 (III), pelo método M+T (a.) e MDT (b.)..... A5

Tabela II.2: Valores das coordenadas $L^*a^*b^*$ e cor correspondente obtida com recurso ao programa Photoshop® para as amostras de lã tingidas com cochinha e mordentadas com $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a 0.0030 mol/dm^3 (I), 0.0085 mol/dm^3 (II) e 0.1000 mol/dm^3 (III), pelo método M+T (a.) e MDT (b.)..... A6

Tabela II.3: Valores das coordenadas $L^*a^*b^*$ e cor correspondente obtida com recurso ao programa Photoshop® para as amostras tingidas com alecrim e mordentadas com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nas concentrações 0.0016 mol/dm^3 (I), 0.0400 mol/dm^3 (II), pelo método M+T (a.) e MDT (b.)..... A8

Tabela II.4: Valores das coordenadas $L^*a^*b^*$ e cor correspondente obtida com recurso ao programa Photoshop® para as amostras de lã tingidas com cochinha e mordentadas com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 0.0016 mol/dm^3 (I), 0.0400 mol/dm^3 (II), pelo método M+T (a.) e MDT (b.)..... A9

Tabela II.5: Valores das coordenadas $L^*a^*b^*$ e cor correspondente obtida com recurso ao programa Photoshop® para as amostras tingidas com alecrim e mordentadas com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nas concentrações 0.0016 mol/dm^3 (I), 0.0400 mol/dm^3 (II), pelo método M+T (a.) e MDT (b.)..... A10

Tabela II.6: Valores das coordenadas $L^*a^*b^*$ e cor correspondente obtida com recurso ao programa Photoshop® para as amostras de lã tingidas com cochinha e mordentadas com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a 0.0016 mol/dm^3 (I), 0.0400 mol/dm^3 (II), pelo método M+T (a.) e MDT (b.)..... A11

Tabela III.1: Parâmetros obtidos para as curvas de calibração usadas na quantificação de alumínio nas amostras de lã tingidas com alecrim e cochinha, pelos métodos M+T e MDT..... A12

Tabela III.2: Parâmetros obtidos para as curvas de calibração usadas na quantificação do cobre nas amostras de lã tingidas com alecrim e cochinha, pelos métodos M+T e MDT..... A12

Tabela III.3: Parâmetros obtidos para as curvas de calibração usadas na quantificação do ferro nas amostras de lã tingidas com alecrim e cochinha, pelos métodos M+T e MDT..... A12

Tabela IV.1: Parâmetros obtidos para as curvas de calibração usadas na quantificação de alumínio, cobre, ferro e zinco nas amostras dos tapetes em estudo. A13

Índice de figuras

Figura 1: Exemplares de tapetes de Arraiolos a) do séc. XVII-XVIII e b) do séc. XVIII.....	2
Figura 2: Alteração da cor de um composto orgânico com o aumento do número de grupos cromóforos no sistema conjugado.....	6
Figura 3: Estrutura geral de uma antraquinona.....	8
Figura 4: Estrutura química a) da alizarina e purpurina, b) pseudopurpurina.....	11
Figura 5: Estrutura química a) da brasilina e b) da brasileína.....	11
Figura 6: Estrutura geral a) de uma flavona, b) de um flavonol.....	12
Figura 7: Estrutura dos compostos maioritários presentes em plantas usadas como fonte de corantes amarelos.....	13
Figura 8: Estrutura a) do ácido rosmarínico, b) da dafnetina e c) do crisoeriol.....	15
Figura 9: a) índigo (<i>Indigofera tinctoria</i> L.); b) pastel-dos-tintureiros.....	16
Figura 10: Formação da indigotina e da indirubina através da fermentação do material vegetal. Processo (A): formação da indigotina; processo (B): formação da indirubina.....	17
Figura 11: Estrutura química do ácido gálico e a) ácido elágico b)	18
Figura 12: a) Campeche (<i>Haematoxylon campechianum</i>); b) Estrutura da hematoxilina e c) hemateína.....	18
Figura 13: a) Morfologia de uma fibra de lã; b) Tipos de ligações no interior de uma cadeia de α -queratina.....	20
Figura 14: Ião complexo formado entre a alizarina e um sal de cálcio e alumínio.....	22
Figura 15: Reacções de foto-oxidação da lã.....	23
Figura 16: Representação gráfica tridimensional do modelo de cor CIELAB.....	25
Figura 17: Esquema de um espectrómetro de absorção atómica com chama.....	26
Figura 18: Esquema de uma tocha de plasma induzido acoplado.....	28
Figura 19: Aparelho de LC-DAD-ESI-MS.....	30
Figura 20: Variação da cromaticidade para as amostras mordentadas com $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ e tingidas pelos métodos M+T e MDT com alecrim a) e cochirilha b)	48
Figura 21: Variação da cromaticidade para as amostras mordentadas com $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ e tingidas pelos métodos M+T e MDT com alecrim a) e cochirilha b)	49
Figura 22: Variação da cromaticidade para as amostras mordentadas com $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e tingidas pelos métodos M+T e MDT com alecrim a) e cochirilha b)	50
Figura 23: Variação dos parâmetros $L^*a^*b^*$ (I , II , III) e ΔE (IV) com o tempo de exposição na câmara de envelhecimento artificial das amostras tingidas com alecrim mordentadas com $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ nas concentrações 0.0030 mol/dm^3 (I), 0.0085 mol/dm^3 (II), 0.1000 mol/dm^3 (III), pelos métodos de tingimento M+T (a.) e MDT (b.).....	53

Figura 24: Variação dos parâmetros $L^*a^*b^*$ (I, II, III) e ΔE (IV) com o tempo de exposição na câmara de envelhecimento artificial das amostras tingidas com cochinha mordentadas com $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ nas concentrações 0.0030 mol/dm^3 (I), 0.0085 mol/dm^3 (II), 0.1000 mol/dm^3 (III), pelos métodos de tingimento M+T (a.) e MDT (b.).....	54
Figura 25: Variação dos parâmetros $L^*a^*b^*$ (I e II) e ΔE (III) com o tempo de exposição na câmara de envelhecimento artificial das amostras tingidas com alecrim mordentadas com $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ nas concentrações 0.0016 mol/dm^3 (I), 0.0400 mol/dm^3 (II), pelos métodos de tingimento M+T (a.) e MDT (b.).....	56
Figura 26: Variação dos parâmetros $L^*a^*b^*$ (I e II) e ΔE (III) com o tempo de exposição na câmara de envelhecimento artificial das amostras tingidas com cochinha mordentadas com $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ nas concentrações 0.0016 mol/dm^3 (I), 0.0400 mol/dm^3 (II), pelos métodos de tingimento M+T (a.) e MDT (b.).....	57
Figura 27: Variação dos parâmetros $L^*a^*b^*$ (I e II) e ΔE (III) com o tempo de exposição na câmara de envelhecimento artificial das amostras tingidas com alecrim mordentadas com $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ nas concentrações 0.0016 mol/dm^3 (I), 0.0400 mol/dm^3 (II), pelos métodos de tingimento M+T (a.) e MDT (b.).....	59
Figura 28: Variação dos parâmetros $L^*a^*b^*$ (I e II) e ΔE (III) com o tempo de exposição na câmara de envelhecimento artificial das amostras tingidas com cochinha mordentadas com $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ nas concentrações 0.0016 mol/dm^3 (I), 0.0400 mol/dm^3 (II), pelos métodos de tingimento M+T (a.) e MDT (b.).....	60
Figura 29: Quantificação do alumínio presente nas amostras de lã mordentadas em diferentes concentrações de $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ e tingidas com alecrim e cochinha, pelos métodos M+T e MDT.....	62
Figura 30: Quantificação do cobre presente nas amostras de lã mordentadas com diferentes concentrações de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ e tingidas com alecrim e cochinha pelos métodos M+T e MDT...	64
Figura 31: Quantificação do ferro presente nas amostras de lã mordentadas com diferentes concentrações de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e tingidas com alecrim e cochinha pelos métodos M+T e MDT...	65
Figura 32: Cromatogramas obtidos para a) banho de tingimento de alecrim e b) extracto de lã tingida com alecrim. Plot a 360 nm.....	68
Figura 33: Fragmentações proposta para o ácido rosmarínico.....	70
Figura 34: Área do pico do ácido rosmarínico determinada nas amostras de lã tingidas com alecrim e mordentadas com a) $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ b) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ e c) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ nos vários tempos de envelhecimento estudados.....	78
Figura 35: Cromatogramas obtidos para a) banho de tingimento de cochinha e b) extracto de lã tingida com cochinha. Plot a 280 nm.....	81
Figura 36: Fragmentações propostas para o ácido carmínico e isómeros dcIV e dcVII.....	81
Figura 37: Áreas dos picos a) do ácido carmínico, b) isómero dcIV e c) isómero dcVII, determinadas nas amostras de lã tingidas com cochinha e mordentadas com $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, nos vários tempos de envelhecimento estudados.....	85
Figura 38: Áreas dos picos a) do ácido carmínico, b) isómero dcIV e c) isómero dcVII, determinadas nas amostras de lã tingidas com cochinha e mordentadas com $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, nos vários tempos de envelhecimento estudados.....	86

Figura 39: Áreas dos picos a) do ácido carmínico, b) isómero dcIV e c) isómero dcVII, determinadas nas amostras de lã tingidas com cochinha e mordentadas com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, nos vários tempos de envelhecimento estudados.....	86
Figura 40: a) Fotografia do tapete de Arraiolos MNAA 32; b) Localização das amostras recolhidas.....	89
Figura 41: a) Fotografia do tapete de Arraiolos MNAA 35; b) e c) Numeração das amostras recolhidas.....	90
Figura 42: Cromatograma obtido para a) extracto A e b) extracto B da amostra 35-1 , <i>plot</i> a 250 nm. Compostos do índigo (<i>Indigofera tinctoria</i>) ou pastel-dos-tintureiros (<i>Isatis tinctoria</i>): 1: isatina; 2: indigotina; 3: indirubina.....	92
Figura 43: Concentração dos metais alumínio, cobre, ferro e zinco determinadas nas amostras recolhidas dos tapetes a) MNAA 32 e b) MNAA 35.....	103

1. Introdução teórica

1. Introdução teórica

1.1 Os tapetes de Arraiolos - Origem e Manufatura

As tapeçarias bordadas de Arraiolos constituem, sem dúvida, uma das mais interessantes indústrias artísticas populares nascidas em Portugal (1).

A referência mais antiga até hoje encontrada relativa aos tapetes da vila de Arraiolos data de 1699, numa pauta da alfândega de Lisboa onde se menciona “...*Tapetes de Arrayolos a pagar 40 mil reis a vara...*”. No entanto os exemplares mais antigos apontam para que o início do seu fabrico no primeiro terço do séc. XVII (2).

O gosto pela arte de bordar e o elevado número de pessoas com profissões ligadas à tecelagem na região do Alentejo podem ter estado na origem desta indústria têxtil artesanal, a qual terá tido o seu período florescente nos dois primeiros terços do séc. XVIII e entrado depois em declínio no último terço deste século e primeira metade do séc. XIX (1). Na figura 1 apresentam-se as fotografias de dois exemplares de tapetes de Arraiolos.



Figura 1: Exemplares de tapetes de Arraiolos **a)** do séc. XVII-XVIII e **b)** do séc. XVIII (2).

Os tapetes de Arraiolos apresentam várias semelhanças com as tapeçarias Persas, muito abundantes em Portugal nessa época. As semelhanças mais evidentes entre eles são a utilização de motivos geométricos e motivos rigorosamente contornados e, em tapetes já do séc. XVIII, motivos orientais misturados com outros mais modernos (1). Estas semelhanças

levam mesmo a crer que os tapetes de Arraiolos surgiram por imitação de tapetes Persas. No entanto, com o passar do tempo, as tapeceiras arraiolenses promoveram alterações significativas que marcaram a diferença dos tapetes originais (1,2).

Os tapetes de Arraiolos devem ser classificados, segundo Pessanha D.S. (1), em três grupos distintos, consoante a época em que foram produzidos. Os tapetes da primeira época pertencem à segunda metade do séc. XVII, e foram produto da simples curiosidade particular. Eram bordados ainda em linho, o ponto era feito em várias direcções e era mais pequeno, dois ou três fios. Tinham também uma policromia muito rica com boa conservação das cores, indicando um aperfeiçoamento nos processos de tingimento da lã (1). Em *tapetes de Arraiolos*, de Pereira T.P. (2) são descritos alguns exemplares deste período baseados em tapetes de medalhão central produzidos na Pérsia e até em tapetes de “coroas” espanhóis (2).

Os tapetes da segunda época correspondem aos dois primeiros terços do século XVIII, e coincidem com o período florescente da indústria arraiolense. Nestes tapetes era já bem visível o início da industrialização desta arte, uma vez que se procurou diminuir o custo dos produtos de forma a alcançar maior mercado e, como consequência, as matérias-primas utilizadas eram de menor qualidade. As cores passaram a ser menos belas do que as dos tapetes de primeira época, o ponto era feito sempre na mesma direcção e do tamanho usual, quatro fios, e passou a bordar-se sobre a trama de calhamaço de estopa ou linho grosseiro, mais barato do que o linho fino dos tapetes persa (1). A existência de um medalhão central e um “padrão de bichos”, animais bordados sem qualquer preocupação de escala ou realismo, em que o medalhão tem apenas a finalidade de orientar os elementos que o circundam, são característicos desta época de produção (2).

Por último, os tapetes da terceira época foram produzidos no último terço do séc. XVIII e primeira metade do séc. XIX, altura da decadência desta indústria. Nos seus desenhos já nada restava dos preciosos motivos persas, nem mesmo das composições pitorescas da flora regional e fauna doméstica que faziam sempre parte das representações. Muitos dos motivos desta época eram ramos de flores simples que procuravam encher os fundos castanhos dos tapetes. Os teares mecânicos vieram substituir os teares manuais, terminou a última geração de tintureiras e bordadoras e chegou o fim da indústria arraiolense (1).

Os tapetes de Arraiolos eram bordados com lãs tingidas de dezoito cores e tons: azul-escuro, azul claro, azul pombinho, encarnado, cor-de-rosa, cor de carne, vermelho, roxo, cor de laranja, verde ferrete, verde médio, verde claro, amarelo, amarelo torrado, cor de palha, cor de pulga, castanho e branco, sendo estas duas últimas as cores naturais da lã (1). Para obter esta grande variedade de tons, os corantes usados eram normalmente extraídos de matérias-

primas abundantes na região ou compradas a comerciantes. Alguns dos corantes mais utilizados para o tingimento das lãs usadas nestes tapetes eram:

- O anil ou índigo, usado para produzir a cor azul em diversos tons;
- O pau-brasil produzia as cores: cor-de-rosa, encarnado e cor de carne;
- O trovisco, juntamente com o pau-brasil, dava a cor vermelha;
- O lírio originava o amarelo;
- O índigo com o lírio dava o verde;
- O tom roxo era conseguido ao passar a lã tingida de vermelho por lixívia quente;
- A cor de pulga era obtida ao tingir lã preta num banho de vermelho.

As lãs usadas nestas tapeçarias eram lãs de ovelha da região, tingidas por processos de tinturaria caseira, em que se aplicavam em alguns tingimentos, a pedra ume, ou alúmen, e a urina que ajudavam na fixação do corante à lã (3).

O bordado dos tapetes de Arraiolos seguia também algumas regras que se verificam na grande maioria dos exemplares: o azul-escuro, o verde ferrete ou o encarnado usavam-se quase sempre no fundo dos tapetes, enquanto o amarelo se aplicava nas barras. Por outro lado, o centro e a barra deviam ser bordados na mesma cor e tom, o que se verifica em cerca de 90% dos exemplares conhecidos (1).

O estudo dos componentes de um tapete de Arraiolos, desde o linho da base, aos corantes e tipos de mordentes utilizados é de grande importância quando se pretende restaurar um destes exemplares. Esta análise permite aos conservadores-restauradores escolher apropriadamente os meios de tratamento para conservação e restauro do material têxtil. O conhecimento dos materiais usados na produção do tapete fornece também informações importantes acerca das técnicas de tingimentos usadas, do conhecimento tecnológico da época em que foi produzido e de aspectos socio-económicos relevantes de acordo com a proveniência da matéria corante usada, fosse ela importada ou obtida localmente (4).

1.2 Tingimento de lã com Corantes Naturais

1.2.1 As origens do tingimento

Desde os tempos mais antigos o Homem procurou os mais diversos materiais para se embelezar a si e ao meio que o rodeia (5). Desde sempre foi atraído pela grande diversidade de cores da natureza, o que o levou a querer aplicá-las como corantes em têxteis e outros materiais (6). A descoberta de materiais corantes e o desenvolvimento de técnicas de tingimento tiveram grande importância na produção de têxteis coloridos ao longo da história.

A origem temporal dos processos de tingimento de têxteis é ainda desconhecida, no entanto existem evidências materiais que já entre 4000 e 3000 a.C. seria uma prática comum na Índia, China e algumas regiões da América do Sul. No antigo Egito, o tingimento de têxteis era já uma arte em desenvolvimento com a utilização de várias plantas tintureiras, tais como a urzela, o índigo, a buglossa e o açafrão (7).

Ao longo dos séculos foram usados para a produção de substâncias corantes apenas materiais colhidos na natureza, orgânicos e inorgânicos, como minerais, insectos, raízes, líquenes, frutas, plantas e até moluscos (4,5). Algumas destas fontes, particularmente as animais, eram escassas, enquanto outras requeriam a utilização de mordentes, sais de metais, para ajudar a fixar os corantes às fibras têxteis e tornar as cores mais duradouras (7). A dificuldade do método de extracção e produção de certos corantes exigia a habilidade de tintureiros e artesãos com conhecimentos de métodos de extracção e fixação, muitas vezes secretos (6).

Até ao séc. XV a disponibilidade de cada corante variava de acordo com a área geográfica em que as matérias-primas existiam (4,5). No entanto, com os Descobrimentos e a descoberta de novos mundos pelos exploradores, abriram-se novas rotas de mercado que trouxeram para a Europa, vindos da América e da Ásia, uma grande variedade de novos corantes de elevada qualidade, aumentando significativamente o leque de cores produzidas até então (7).

Em 1856, Henry Perkin sintetizou o primeiro corante totalmente sintético, a mauveína, de cor púrpura. Este foi o ponto de viragem na história dos corantes. Com a descoberta de mais corantes sintéticos, com melhores qualidades de fixação e estabilidade do que os corantes naturais, estes foram suplantados e a produção em grande escala de plantas corantes deu lugar a indústrias de produção de corantes sintéticos (7).

1.2.2 Os Corantes Naturais

Corantes naturais são compostos orgânicos corados, obtidos a partir de matérias-primas naturais, animais ou vegetais, através de processos bioquímicos, como a fermentação, ou processos físico-químicos, como a dissolução, a precipitação, entre outros (8).

A cor de um corante natural é definida pela presença de dois tipos de grupos na sua estrutura, os grupos cromóforos e os grupos auxócromos. Os grupos cromóforos, que contêm sistemas de electrões π deslocalizados por ligações duplas conjugadas, absorvem selectivamente a radiação electromagnética na região do visível e são responsáveis pela cor do composto. Por sua vez, os grupos auxócromos são grupos substituintes, e funcionam como doadores ou aceitadores de electrões, alterando a energia do sistema e fazendo variar o tom da cor do corante (7). Estes podem fazer aumentar o comprimento de onda (c.d.o.) da radiação absorvida, tendo um efeito batocrómico, ou provocar o contrário segundo um efeito hipsocrómico (9).

A cor de um corante depende também da estrutura global da molécula. Para que a transição entre dois estados electrónicos seja possível e favorável à absorção de radiação visível é necessário que existam vários grupos cromóforos presentes num sistema de ligações duplas conjugadas. Por exemplo, numa molécula onde exista apenas um grupo vinileno, a radiação absorvida encontra-se na região do ultra-violeta (UV) e, consequentemente, o composto não é colorido. Quanto maior for o número de ligações duplas conjugadas num sistema π , menor é a energia necessária para a transição electrónica π e, consequentemente, maior é o c.d.o. da radiação electromagnética absorvida, passando da região UV para o visível. Corantes com sistemas conjugados de diferentes comprimentos apresentam cores distintas, como se pode observar no exemplo da figura 2 (9).

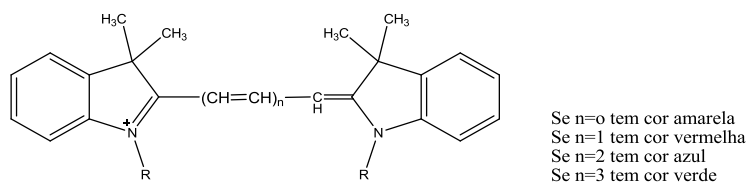


Figura 2: Alteração da cor de um composto orgânico com o aumento do número de grupos cromóforos no sistema conjugado (adaptado de (9)).

Para ser utilizado como corante têxtil um composto deve estabelecer ligações suficientemente fortes com a fibra, para que não se liberte após a lavagem (7). O tipo de ligações que se estabelecem entre as fibras e as moléculas de corante dependem do tipo de grupos auxócromos da sua estrutura. Apenas os corantes com grupos auxócromos mais

polares conseguem estabelecer ligações suficientemente fortes com as fibras para permitir uma ligação directa com estas (9). Outros tipos de corantes necessitam da ajuda de mordentes, ou por outro lado, de sofrer uma determinada reacção química que facilite a ligação às fibras e o tingimento de têxteis. Assim, os corantes naturais são frequentemente classificados em três classes diferentes, de acordo com a forma com são aplicados nas fibras: corantes directos, corantes de tina ou corantes que necessitam de mordente.

Os corantes directos incluem os corantes solúveis em água, que apresentam alguma afinidade para as fibras (4,5). São aplicados directamente na fibra, sem qualquer tratamento prévio, por imersão do têxtil num banho de tingimento (7). As interações entre o corante e a fibra são relativamente fracas, pelo que têxteis tingidos com corantes deste tipo apresentam cores pouco resistentes às lavagens e à acção da luz, desvanecendo-se rapidamente (5).

Os corantes de tina são insolúveis em água, metanol ou etanol na sua forma colorida. Para serem aplicados em têxteis são reduzidos a uma forma química solúvel, mas incolor, a forma leuco. As fibras são impregnadas com o corante nesta forma, que volta depois à sua forma corada por oxidação ao ar ou por adição de agente oxidantes, tornando-se insolúvel e precipitando na fibra, dando origem à cor pretendida (4,5). Como não se estabelecem ligações químicas entre as fibras e o corante, este vai sendo consecutivamente removido ao longo das lavagens (7).

A maior parte dos corantes orgânicos naturais pertencem à classe dos corantes que necessitam de mordente (4). Os mordentes usados podem ser de natureza orgânica como os taninos, ou inorgânica como sais de metais ou hidróxidos de metais, destacando-se alguns sais de alumínio, ferro, cobre, estanho ou cromo (4,7). Os catiões destes sais formam um ião complexo entre a fibra e o corante, permitindo que este se fixe ao têxtil. Se forem aplicados sem mordente estes corantes têm pouca ou nenhuma afinidade para as fibras, no entanto quando se utiliza um mordente são bastante resistentes às lavagens e à perda de cor por acção da luz (5). A cor e o tom final obtidos por um corante deste tipo dependem fortemente do mordente utilizado. Podem ser utilizados para tingir seda ou lã (4). Alguns dos corantes mais comuns desta classe são a garança (*Rubia tinctorium*), a cochinha (*Dactylopius coccus*), o lírio-dos-tintureiros (*Reseda luteola L.*) (5).

1.2.3 Corantes naturais vermelhos

1.2.3.1 Corantes vermelhos de origem animal

Os corantes vermelhos mais importantes na natureza são cromóforos derivados de antraquinonas (figura 3). São de grande relevância histórica os corantes obtidos a partir de insectos parasitas de plantas, a maior parte da família *Coccoidea*, nomeadamente das espécies cochinilha Americana (*Dactylopius coccus* Costa), cochinilha da Polónia (*Porphyrophora polonica* L.), cochinilha da Arménia (*Porphyrophora haemelli* Brandt), quermes (*Kermes vermilio* Planchon) e laca (*Kerria lacca* Kerr.) (4,10).

Os corantes derivados de antraquinonas foram utilizados ao longo da história juntamente com um mordente, na maior parte das vezes o alumén ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Pensa-se que a ligação do ião complexo fibra-mordente-corante é estabelecida através dos catiões metálicos e do grupo carbonilo e grupos fenólicos adjacentes nos anéis aromáticos (R_1 , R_4 , R_5 e R_8 , figura 3) (4,5). As antraquinonas e os seus derivados estão também entre os corantes mais resistentes ao envelhecimento por acção da luz (11).

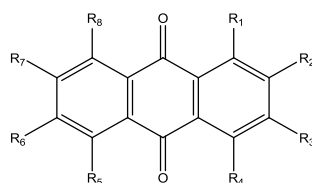


Figura 3: Estrutura geral de uma antraquinona (5).


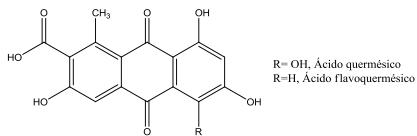

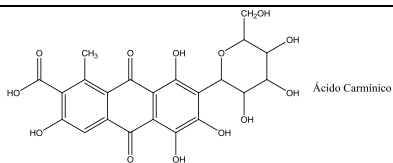

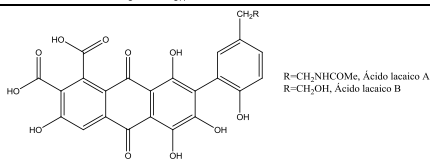
O insecto quermes (tabela 1) foi talvez o mais importante corante vermelho de origem animal usado na Europa e Ásia desde o império Romano. Os compostos principais deste corante são o ácido quermésico, em maior quantidade, e o ácido flavoquermésico, também designado de ácido lacaico D (4) (tabela 2). No séc. XVI, a utilização do quermes foi substituída pela cochinilha Americana, importada da América e com propriedades muito semelhantes (4,7).

As cochinilhas (*Porphyrophora polonica* L, *Porphyrophora hemelli* Brandt e *Dactylopius coccus* Costa) foram também importantes fontes de corantes vermelhos de origem animal. O componente maioritário destes três corantes é o ácido carmínico (tabela 1), no entanto, são distinguidos pela quantidade de compostos minoritários, nomeadamente de ácido quermésico e flavoquermésico, que permitem a sua distinção em amostras históricas (tabela 2). A matéria corante destes insectos parasitas era extraída a partir dos ovos das fêmeas grávidas que, antes de desovarem, eram mortas e secas ao sol. Existem evidências

históricas da utilização destes insectos desde os séculos VIII a.C. e VI d.C. respectivamente para a cochinha da Arménia e da Polónia (4,10).

A introdução da cochinha Americana na Europa, pelos Espanhóis no séc. XVI, levou ao rápido declínio da utilização dos restantes insectos parasitas como fontes de corante vermelho. Esta alteração de preferências deveu-se ao facto desta possuir maior quantidade de compostos corantes e, além disso, à descoberta de que esta cochinha era capaz de produzir cores vermelhas mais brilhantes com a utilização de um mordente de estanho do que os restantes insectos (4,10).

Tabela 1: Estrutura química de derivados de antraquinonas vermelhas de origem animal (adaptado de (11)).

Corante	Insecto	Antraquinonas
Quermes (<i>Kermes vermilio</i> Planchon)		 R= OH, Ácido quermésico R= H, Ácido flavoquermésico
Cochinha (<i>Dactylopius coccus</i> Costa)		 Ácido Carmínico
Laca (<i>Kerria lacca</i> Kerr.)		 R=CH ₂ NHCOMe, Ácido lacáico A R=CH ₂ OH, Ácido lacáico B

Na actualidade, a cochinha e os seus derivados são usados na indústria alimentar, farmacêutica e cosmética. O composto designado de carmim, derivado do ácido carmínico por tratamento com sais de alumínio, é utilizado como corante em cosméticos e produtos alimentares, tais como bebidas alcoólicas e não alcoólicas, produtos de padaria e lacticínios, sobremesas, carnes, entre outros, podendo ser identificado nos rótulos das embalagens com o nome E120, cochinha ou vermelho natural (11,12). O carmim é um dos poucos corantes considerados suficientemente seguros para ser usado em cosméticos para os olhos (12).

A *Kerria lacca* Kerr. (tabela 1) foi usada na Índia e no extremo Oriente durante vários séculos antes de ser introduzida na Europa no séc. XVIII. Este insecto secreta uma resina vermelha, designada de *stiklac*, a partir da qual se obtêm o corante vermelho, a laca, e uma resina, a goma-laca. Os componentes maioritários deste corante são o ácido lacáico A e B, em diferentes proporções (tabela 2) (4,11).

Tabela 2: Componentes maioritários das diferentes espécies de insectos parasitas (adaptado de (5)).

Nome	Espécie	Planta hospedeira	Origem	Composição (%)
Quermes	<i>Kermes vermilio</i> Planchon	<i>Quercus coccifera</i> L.	Europa do sul, Oriente, Turquia	Ácido quermésico (75-100) Ácido flavoquermésico (0-25)
Cochinilha da Polónia	<i>Porphyrophora polonica</i> L.	<i>Scleranthus perennis</i> L.	Europa central e oriental, Alemanha, Polónia, Ucrânia	Ácido carmínico (75-100) Ácido quermésico e ácido flavoquermésico (12-38) Dc II
Cochinilha da Arménia	<i>Porphyrophora haemelli</i> Brandt	<i>Aeluropus littoralis</i> Gouan ou <i>Phragmites communis</i> Trin.	Arménia, Azerbaijão, Vale de Ararat	Ácido carmínico (95-99) Ácido quermésico e ácido flavoquermésico (1.0-4.2) Dc II (0.1-1.2)
Cochinilha Americana	<i>Dactylopius coccus</i> Costa	Família <i>Opuntia</i>	América do Sul, Mexico	Ácido carmínico (94-98) Ácido quermésico e ácido flavoquermésico (0.4-2.2) Dc II (1.4-3.8)
Laca	<i>Kerria lacca</i> Kerr.	Várias espécies de árvores	Índia, Tailândia, Camboja, Sumatra, ilhas Molucas	Ácido lacaico A (71-96) Ácido lacaico B (0-20) Ácido flavoquermésico (3.6-9.0)

dcII é o símbolo para o componente II de *Dactylopius coccus*, de acordo com Wounters (13).

1.2.3.2 Corantes vermelhos de origem vegetal

No reino vegetal existem várias fontes importantes de corantes vermelhos usados ao longo da história. Uma grande parte destes compostos pertencem ao grupo das antraquinonas e a maioria são obtidas a partir das raízes de diferentes espécies de plantas da família *Rubiaceae*. A planta mais importante desta família é a garança, ou ruiva-dos-tintureiros, (*Rubia tinctorium* L.) cujos constituintes maioritários são a alizarina, a purpurina e a pseudopurpurina (figura 4) (4,10).

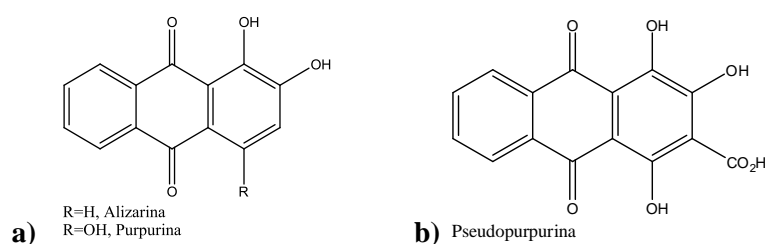


Figura 4: Estrutura química a) da alizarina e purpurina, b) pseudopurpurina (10).

Outra importante classe de corantes vermelhos naturais é a classe dos corantes obtidos de madeiras vermelhas de diferentes espécies do género *Caesalpinia*. As espécies mais importantes são o pau-brasil (*Caesalpinia brasiliensis* L.), a madeira de pêssego (*Caesalpinia echinata* L.), sappan (*Caesalpinia sappan* L.) e a madeira de Pernambuco (*Caesalpinia crista* L.), no entanto, todas elas são designadas comumente de pau-brasil, palavra portuguesa de origem árabe “braz”, indicadora de cor vermelha. A principal matéria corante destas espécies é a brasileína (figura 5 b)), um neoflavonóide, obtido por oxidação da brasilina (figura 5 a)). A identificação de pau-brasil em amostras históricas é baseada muitas vezes na detecção de um produto de degradação da brasileína, designado de *type B* ou *Bra'*, em conjunto com outro composto amarelo designado de *type C*. O corante obtido destas plantas é de menor qualidade do que os extraídos da garança ou da cochilinha devido à menor resistência ao envelhecimento por acção da luz, motivo pelo qual eram na maior parte das vezes usados em conjunto com outros corantes (4,10).

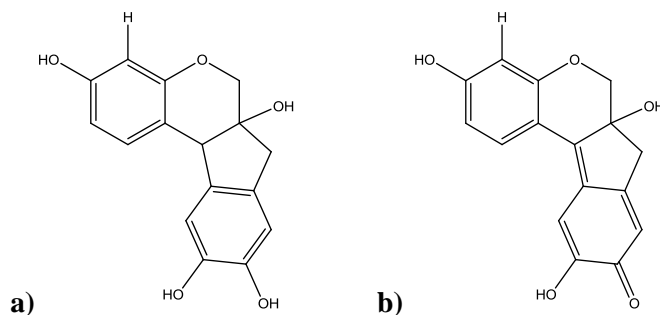


Figura 5: Estrutura química a) da brasilina e b) da brasileína (10).

1.2.4 Corantes naturais amarelos

1.2.4.1 Corantes amarelos de origem vegetal

Ao contrário do que acontece com os corantes vermelhos, a fonte natural de corantes amarelos é muito variada. No entanto, ao longo dos séculos perderam-se grande parte dos conhecimentos de fontes naturais destes corantes e dos seus métodos de extracção e tingimento, pelo que muitas das espécies destas plantas não estão descritas ou bem documentadas na literatura (11).

A cor amarela dos corantes extraídos de plantas é, na maior parte dos casos, devida à presença de cromóforos derivados de flavonas e flavonóis (3-hidroxi-flavonas) (figura 6), pertencentes ao grupo dos flavonóides. A maioria destes compostos existe nas plantas sob a forma de derivados glicosilados, ou seja, com substituintes açúcar em várias posições dos grupos hidroxilo que durante a preparação do banho de tingimento podem ser parcialmente hidrolizados às respectivas agliconas. Na figura 7 mostra-se a estrutura molecular de vários cromóforos amarelos. Estes corantes pertencem ao grupo dos corantes que necessitam de mordente em que a ligação no ião complexo é estabelecida entre os grupos carbonilo e fenólico adjacentes na estrutura do cromóforo e o ião metálico do mordente (4,10). Os corantes amarelos são consideravelmente menos resistentes à degradação por foto-oxidação do que os corantes vermelhos ou azuis e, por outro lado, os flavonóis degradam mais facilmente do que as flavonas (4,11).

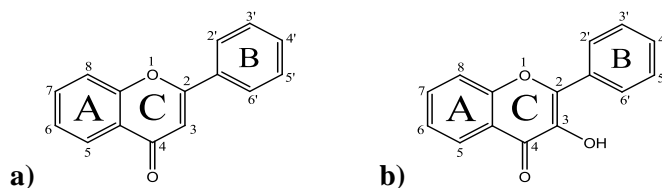
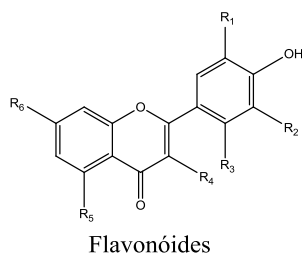


Figura 6: Estrutura geral **a)** de uma flavona, **b)** de um flavonol (4).

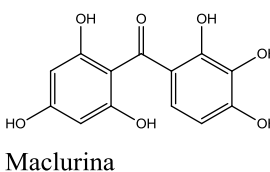
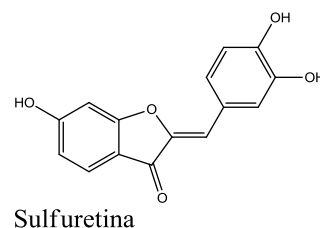
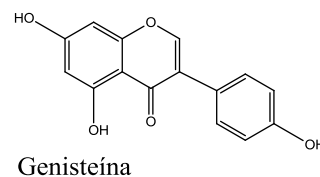
A grande variedade de plantas ricas em flavonóides levou a que poucas fontes de corantes amarelos fosse de utilização predominante em relação às restantes e, como consequência, as fontes usadas eram na maior parte das vezes de origem local, o que pode ser vantajoso quando se pretende identificar a proveniência de um têxtil tingido de amarelo (4). Na tabela 3 apresentam-se vários exemplos de plantas usadas como fontes destes corantes.



Nome	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
Luteolina	H	OH	H	H	OH	OH
Apigenina	H	H	H	H	OH	OH
Fisetina	OH	H	H	OH	H	OH
Mircetina	OH	OH	H	OH	OH	OH
Quercetina	H	OH	H	OH	OH	OH
Ramnetina	H	OH	H	OH	OH	OMe
Ramnezina	H	OMe	H	OH	OH	OMe
Canferol	H	H	H	OH	OH	OH
Ramnocitrina	H	H	H	OH	OH	OMe
Rutina	H	OH	H	Rut*	OH	OH
Morina	H	H	OH	OH	OH	OH

Rut*=Rutinose; Me=CH₃

Figura 7: Estrutura dos compostos maioritários presentes em plantas usadas como fonte de corantes amarelos (adaptado de (4)).












Os cromóforos mais importantes do grupo das flavonas são a apigenina e a luteolina (figura 7), encontrados nas plantas na forma de derivados glicosilados. A luteolina encontra-se ainda entre os corantes amarelos mais estáveis à foto-oxidação (11). Estas flavonas constituem os cromóforos principais de várias espécies de plantas extensivamente usadas como fonte de corantes amarelos devido à sua boa qualidade, nomeadamente do lírio-dos-tintureiros (*Reseda luteola* L.), giesta-dos-tintureiros (*Genista tinctoria* L.) (tabela 3) (4).

Ao grupo dos flavonóis amarelos pertencem uma maior variedade de cromóforos do que ao grupo das flavonas, destacando-se a fisetina, mircetina, morina, canferol, quercetina e ramnetina. Estes amarelos são encontrados em variadas plantas, incluindo carvalho dos tintureiros (*Quercus tinctoria* L. ou *Quercus velutina* Lam.), giesta-dos-tintureiros, trovisco (*Daphne gnidium*) (tabela 3) e cascas de cebola (*Allium cepa*) (11) .

O alecrim (*Rosmarinus officinalis*) (tabela 3), um arbusto comum em zonas Mediterrânicas foi, e é ainda hoje, uma planta muito usada na região do Alentejo como planta tintureira para o tingimento de lã, assim como o trovisco e o lírio-dos-tintureiros (tabela 3).

Existem vários estudos (14,15) onde se refere a elevada actividade antioxidante do extracto das folhas de alecrim e onde estão também identificados inúmeros compostos que fazem parte da sua composição, nomeadamente, o rosmanol, epirosmanol, carnosol, galocatequina, homoplantagenina, ácido rosmarínico, 6-hidroxiluteolina-7-glucósido e

Tabela 3: Composição de fontes naturais de corantes amarelos derivados de flavonóides (adaptado de (4) e (5)).

Nome	Espécie	Origem/ Distribuição	Planta	Composição
Lírio-dos-tintureiros	<i>Reseda luteola</i> L.	Ásia; Europa; Norte de África		Luteolina Apigenina
Giesta-dos-tintureiros	<i>Genista tinctoria</i> L.	Europa; Países Mediterrânicos; Ilhas Canárias; Ásia ocidental		Luteolina Apigenina Genisteína
Serratula	<i>Serratula tinctoria</i> L.	Europa; Ásia		Luteolina 3-metilquercetina
Camomila	<i>Anthemis tinctoria</i> L.	Europa; Ásia		Luteolina Apigenina Quercetina Patuletina
Bagas da Persia	Família <i>Rhamnus</i>	Europa; Síria; Turquia	 <i>Rhamnus alaternus</i>	Quercetina Canferol Ramnetina Ramnezina Ramnocitrina Xantoramnina
Pau de mora	<i>Chlorophora tinctoria</i> L.	América central; América latina tropical; Antilhas		Morina Canferol Maclurina
Carvalho dos tintureiros	<i>Quercus tinctoria</i> L. ou <i>Quercus velutina</i> Lam.	América do Norte		Quercetina Quercitrina Canferol
Trovisco	<i>Daphne gnidium</i>	Países Mediterrânicos		Apigenina Quercetina Dafnetina Dafnenina
Alecrim	<i>Rosmarinus officinalis</i>	Países Mediterrânicos		Apigeneína Luteolina Ácido rosmarínico

apigenina. A presença de derivados das flavonas apigenina e luteolina e do ácido rosmarínico, um ácido fenólico, (figura 8 a)) poderão explicar as propriedades de tingimento do alecrim e a razão pela qual foi usado ao longo de décadas como fonte de corante amarelo.

Existem também alguns estudos acerca do trovisco (16-18), estando já demonstrada a actividade antimicrobiana de coumarinas e flavonóides do extracto do seu caule (16) e actividade antioxidante do extracto das folhas e do caule (17). Segundo a bibliografia foram já isolados e identificados vários compostos da sua composição, nomeadamente a apigenina, apigenina-7-O-glucosido, guencuanina, guencuanina-5-O-primeverosido, luteolina, luteolina-7-O-glucósido, orientina, isoorientina, quercetina, dafnina, dafnetina, dafnetina-8-O-glucósido, dafnoretina e α -tocoferol (17,18). A presença da dafnetina (figura 8 b)) ou de derivados glicosilados desta cumarina em extractos de têxteis tingidos permite a identificação do trovisco como a fonte de corante do têxtil.

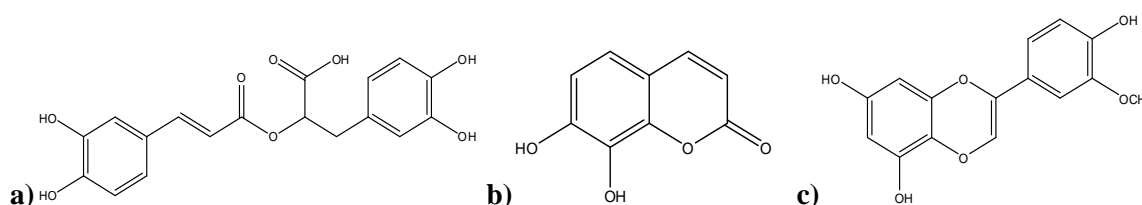


Figura 8: Estrutura **a)** do ácido rosmarínico (15), **b)** da dafnetina (16) e **c)** do crisoeriol (19).

O lírio-dos-tintureiros é provavelmente o corante mais antigo conhecido na Europa, tendo sido utilizado pelos Gauleses e outros povos nórdicos do tempo de Júlio César (20). Os compostos responsáveis pela sua cor são a luteolina e apigenina (figura 7), que existem maioritariamente como derivados glicosilados. Quando usado com o mordente de alumínio, o lírio-dos-tintureiros origina tons amarelos brilhantes devido à presença destas flavonas (4). Podem encontrar-se vários estudos acerca deste corante (5,19,21-23). Alguns dos compostos desta planta são coincidentes com os do trovisco, nomeadamente a apigenina-7-O-glucosido, luteolina-7-O-glucósido, luteolina-di-O-glucósido, luteolina e apigenina. No entanto, a presença de crisoeriol (figura 8 c)) ou derivados glicosilados desta flavona ajudam a distinguir entre o lírio-dos-tintureiros e o trovisco (23-25). O lírio-dos-tintureiros era usado muitas vezes juntamente com o índigo para originar a cor verde (10).

A utilização de trovisco e de lírio-dos-tintureiros, isoladamente ou em conjunto com o índigo, nos tapetes de Arraiolos está documentada (25).

1.2.5 Corantes naturais azuis

1.2.5.1 Corantes azuis de origem vegetal

Na natureza existem poucas fontes de corantes azuis. Alguns deles eram obtidos a partir de frutos, como os da amoreira e centáurea azul, e eram usados principalmente pelas classes sociais mais desfavorecidas devido à baixa qualidade dos corantes obtidos (7).

O corante azul de origem natural que teve maior importância devido à sua boa qualidade foi o Índigo, também designado de anil. Este pode ser obtido a partir das folhas de várias plantas da espécie *Indigofera*, nativas de zonas tropicais e subtropicais, sendo a mais conhecida a planta designada de índigo (*Indigofera tinctoria* L.), existente na Ásia (figura 9 a)). É obtido também a partir das folhas do pastel-dos-tintureiros (*Isatis tinctoria* L.), comum em climas temperados como a Europa (figura 9 b)) (6,10).

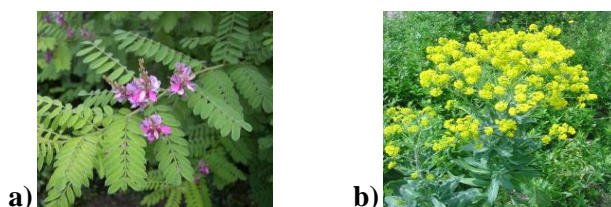


Figura 9: a) índigo (*Indigofera tinctoria* L.); b) pastel-dos-tintureiros (*Isatis tinctoria* L.)

A indigotina, cromóforo característico deste corante, pertencente ao grupo dos indigóides, é formada após um processo de fermentação a que são sujeitas as folhas colhidas. Os métodos de extracção e preparação do corante são similares para as duas plantas, variando apenas o composto de partida. Dependendo da espécie da planta, o precursor da indigotina pode ser a indicana, no caso da *Indigofera tinctoria* L., ou a mistura de indicana e isatana, presentes nas folhas da *Isatis tinctoria* L.. Na figura 10 processo (A), pode observar-se a sequência de reacções que originam a indigotina (4,10).

Neste processo de fermentação ocorre ainda uma reacção secundária em que se forma indirubina, um pigmento vermelho (figura 10, processo (B)). A mistura do índigo com a indirubina dá ao corante uma tonalidade púrpura (4,10).

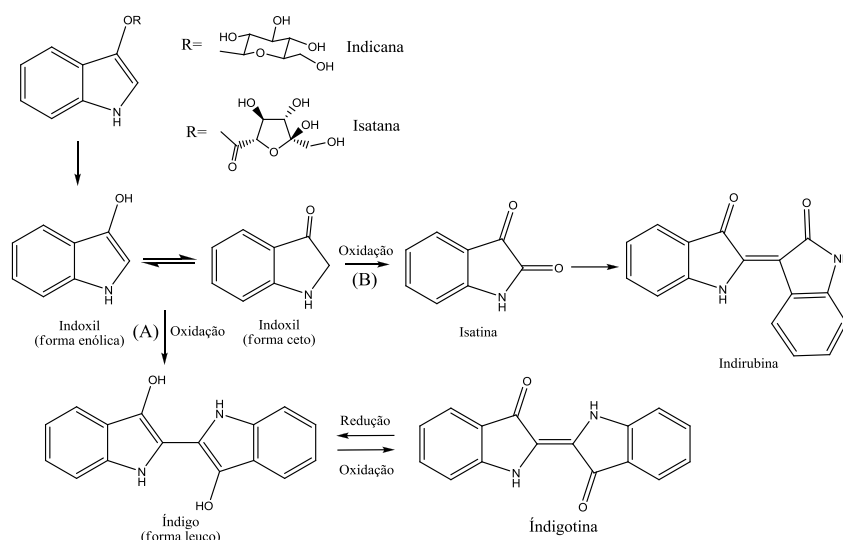


Figura 10: Formação da indigotina e da indirubina através da fermentação do material vegetal. Processo (A): formação da indigotina; processo (B): formação da indirubina (adaptado de (10)).

O índigo pertence à classe dos corantes de tina é compatível com todas as fibras naturais. Foi muito utilizado juntamente com outros corantes de forma a produzir diferentes cores. Uma vez que as fontes naturais de corantes verdes eram praticamente inexistentes, o índigo foi muito utilizado em combinação com corantes amarelos para a produção da cor verde. Para além disso, era também misturado com corantes vermelhos ou castanhos para produzir os tons púrpura ou preto. A indigotina possui elevada resistência à fotodegradação devido à sua elevada estabilidade e, como consequência, os têxteis inicialmente tingidos de verde podem ter hoje uma tonalidade azul, devido à degradação mais rápida dos cromóforos amarelos (5).

O índigo era um dos corantes azuis mais utilizados no tingimento de lã com a cor azul ou verde, quando misturado com outro corante amarelo, para a produção de tapetes de Arraiolos (3).

1.2.6 Corantes naturais castanhos e pretos

1.2.6.1 Corantes castanhos e pretos de origem vegetal

A maior parte das cores castanhas e pretas são obtidas por meio de taninos hidrolisáveis, corantes de cor castanha que, em conjunto com sais de ferro, originam preto. Os taninos hidrolisáveis são substâncias complexas, resultantes da polimerização do ácido gálico, galhotaninos, ou do ácido elágico, elagitaninos (figura 11) (26). A hidrólise ácida dos galhotaninos origina o ácido gálico e açúcares (4).

A noz de galha e o sumagre são as plantas mais bem conhecidas como fontes de taninos hidrolisáveis derivados do ácido gálico (figura 11 a)), devido ao seu alto teor nestes compostos. Dão origem a um corante preto quando usado com um mordente de ferro, cujo cromóforo principal é o ácido gálico (4,5).

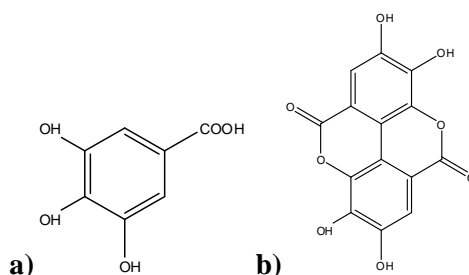


Figura 11: Estrutura química do ácido gálico e a) ácido elágico b) (4).

No tingimento da lã com a cor preta, para aplicação em tapetes de Arraiolos, era usado muitas vezes o pau de Campeche, ou Campeche (*Haematoxylon campechianum*) (figura 12 a)) (3). Esta é uma árvore espontânea da América central, introduzida na Europa pelos Espanhóis no séc. XVI, da qual se retira uma madeira dura e pesada, incolor enquanto fresca mas que se torna vermelha ao ar. O corante é obtido pela fermentação da madeira, previamente na forma de pasta ou aparas, e o seu cromóforo característico é a hematoxilina (figura 12 b)), tendo também pequenas quantidades de quercetina e taninos (26,27).

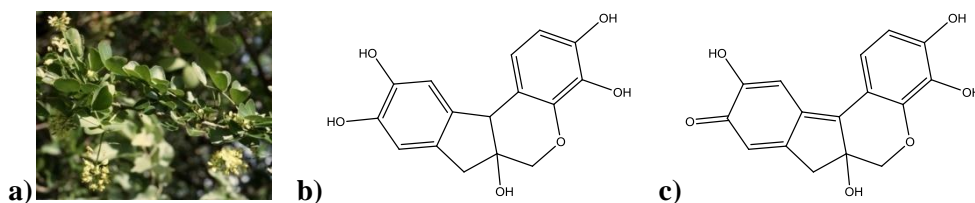


Figura 12: a) Campeche (*Haematoxylon campechianum*); b) Estrutura da hematoxilina e c) hemateína (27).

A hematoxilina, quando exposta ao ar é oxidada a hemateína (figura 12 c)), composto responsável pelas propriedades corantes do campeche (27). Embora o corante extraído da planta seja vermelho, pode originar várias cores quando usado com diferentes mordentes. Para obter preto é usado um mordente de cobre e/ou ferro ou crómio, o cinzento é obtido com ferro, as cores azul e violeta são produzidas com o alumínio e estanho (10).

1.2.7 As fibras de lã

A lã é uma fibra natural proveniente de fontes animais, nomeadamente das ovelhas (*Ovis aries*). Estas fibras são produzidas através da condensação de vários aminoácidos diferentes por ligações peptídicas. A sequência e tipo de aminoácidos que formam cada proteína individual contribuem para as propriedades finais da fibra resultante e dependem não só da raça da ovelha mas também da sua alimentação (28).

As fibras de lã são formadas, na sua maior parte, por cadeias proteicas de α -queratina ligadas entre si periodicamente por ligações dissulfureto, que se estabelecem entre os resíduos tiol de dois aminoácidos de cisteína de cadeias adjacentes (28). Estas ligações covalentes são responsáveis pela estabilidade das fibras de lã, e por muitas das suas propriedades mecânicas e físico-químicas (29). As cadeias de α -queratina, por sua vez, são cadeias enroladas em torno de um eixo imaginário, formando uma estrutura em hélice α , devido a vários tipos de ligações existentes no interior da própria cadeia: ligações de hidrogénio entre os grupos amina e ácido carboxílico de aminoácidos próximos; interações iónicas entre resíduos de glutamato ou aspartato e lisina ou arginina, ligações dissulfureto (figura 13 b)) e interações de Van der Waals entre as cadeias laterais polares ou apolares dos aminoácidos (28,30). Várias cadeias de α -queratina ligadas entre si formam as fibrilas, que por sua vez se enrolam formando as células corticais que constituem o córtex. Este compreende cerca de 90% da totalidade da fibra e está dividido em duas regiões distintas, o ortocórtex e o paracórtex. Estes enrolam-se em torno um do outro ao longo da fibra, ficando o ortocórtex sempre orientado para o exterior do enrolamento. O córtex é envolvido por uma camada protectora exterior idêntica a escamas, a cutícula, formada por células cuticulares. A cutícula divide-se ainda em três sub camadas: a endocutícula, a exocutícula e a epicutícula (28,29). Na figura 13 a) pode ver-se uma representação esquemática da morfologia de uma fibra de lã.

Além de proteínas, a lã contém também pequenas quantidades de outras substâncias como lípidos ligados covalentemente à superfície das fibras, cerca de 4%, sais minerais, ácidos nucleicos e hidratos de carbono, cerca de 1% (30,31).

As ligações iónicas existentes nas fibras são dependentes do pH da lã, uma vez que são estabelecidas entre grupos ácidos e básicos. Estas ligações deixam de existir em condições ácidas ($\text{pH} < 5$) em que os grupos carboxilo estão protonados, e em condições básicas ($\text{pH} > 9$) quando os iões amónio estão desprotonados (29).

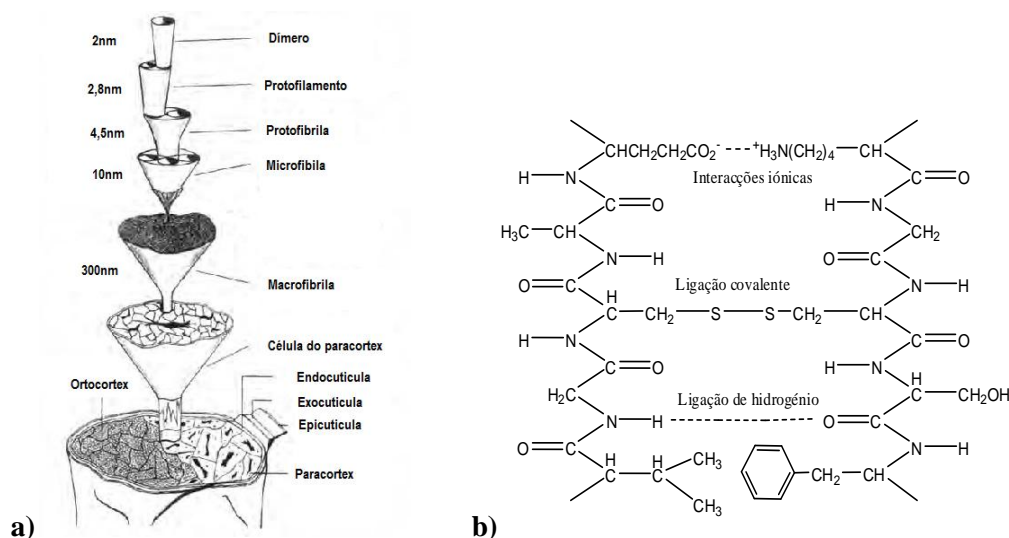


Figura 13: **a)** Morfologia de uma fibra de lã (adaptado de (30)); **b)** Tipos de ligações no interior de uma cadeia de α -queratina (adaptado de (29)).

O tingimento de fibras de lã é um processo complexo e difícil de entender. Um dos modelos existentes para explicar o tingimento com corantes que não necessitam de mordente baseia-se na transferência do corante da solução aquosa para superfície da fibra, adsorção na superfície e difusão para o seu interior. Segundo este modelo, diferentes partes da fibra de lã apresentam diferentes graus de afinidade para os corantes devido a variações na sua permeabilidade e composição. Assim, as moléculas de corante entram na fibra pelos espaços entre as escamas cuticulares e difundem-se para o interior da fibra através da região não-queratinosa entrando depois no interior das células corticais. Nos espaços entre as escamas existem lípidos que funcionam como uma barreira à passagem dos corantes. No final do tingimento a região queratinosa é rica em corante enquanto a não-queratinosa é pobre nestes compostos, o que é realmente importante já que o corante presente na região não-queratinosa difunde facilmente para o exterior da fibra, resultando na perda rápida de cor por lavagem (29).

1.2.8 O tingimento de lã e o uso de mordentes

As fibras proteicas, como é o caso da lã, são as fibras naturais mais facilmente tingidas devido ao elevado número de grupos funcionais presentes (28). No entanto, a maior parte dos corantes naturais têm pouca afinidade para estas fibras e devem ser aplicados com o auxílio de mordentes. A utilização de mordentes no tingimento de têxteis é bastante antiga, sabendo-se que já a civilização Egípcia possuía a técnica de tingir com alúmen (32).

Os mordentes são compostos que funcionam como intermediários entre a fibra têxtil e os corantes, aumentando a afinidade destes para as fibras através da formação de ligações químicas permanentes, tornando as cores obtidas mais resistentes às lavagens (11,32).

Os mordentes podem ser de origem orgânica, sendo o mais conhecido o ácido tânico. Este é formado por uma mistura de compostos da família dos taninos hidrolisáveis extraídos da noz de galha. Existem evidências da utilização deste mordente desde os hindus, aos gregos antigos e índios americanos, sendo também muito utilizado na Europa Medieval (8).

Os mordentes podem ser também de origem inorgânica, como é o caso de sais de vários metais. Os cátions destes sais são capazes de formar compostos de coordenação entre as moléculas de corante e os grupos funcionais da superfície das fibras de lã. Na figura 14 mostra-se uma representação esquemática do ião complexo formado entre a alizarina e um sal de cálcio e alumínio. O catião metálico utilizado influencia não só a força de ligação à fibra, mas também o cor final obtida. Diferentes mordentes utilizados com o mesmo corante podem aclarar, escurecer ou até alterar completamente a cor final da lã (11). Ao longo do tempo foram utilizados vários sais de metais como mordentes, no entanto o mais popular foi o alúmen, um sulfato duplo de alumínio e potássio, sódio ou amônio. Outros sais contendo os cátions de alumínio, cobre, zinco, ferro, crômio ou estanho foram também bastante utilizados (8,33).

Os principais pontos de ligação dos cátions metálicos à superfície da fibra são os grupos ácidos e básicos (carboxilo e amônio, respectivamente) das cadeias laterais de vários aminoácidos. A formação de ligações a estes dois últimos grupos depende fortemente do pH da lã (29,30). Os aminoácidos arginina, ácido glutâmico e ácido aspártico são os principais aminoácidos com cadeias laterais ionizáveis, pelo que é de esperar que sejam os principais pontos de ligação aos metais dos mordentes. Os banhos de tingimento apresentam, em geral, valores de pH entre 3 e 5 para os mordentes de alumínio, cobre e ferro, valores em que a arginina mantém a cadeia lateral protonada, ao contrário do ácido glutâmico e do ácido aspártico ($pK_a(R)$ aproximadamente 4 para ambos, o que significa que a pH 4 metade dos grupos carboxilo da cadeia lateral estarão desprotonados) (34). Desta forma, ao pH de trabalho é de esperar que o catião do mordente estabeleça ligações covalentes com as cadeias laterais desprotonadas dos resíduos dos aminoácidos de ácido glutâmico e ácido aspártico, como proposto por Hacke A. (35).

A aplicação de mordentes inorgânicos no tingimento de lã pode ser realizada por três métodos distintos, dependendo de ordem de adição do corante e do mordente à lã. Um dos métodos é o de pré-mordentagem em que a lã é primeiramente mordentada num banho de

mordente e é posteriormente tingida no banho de corante. Um outro processo, mordentagem e tingimento em simultâneo, consiste em morder e tingir a lã em simultâneo, no mesmo banho. No último dos três métodos, pós-mordentagem, a lã primeiro é tingida e depois é mordentada no banho de mordente. Em geral existe uma variação da intensidade da cor obtida por cada um dos três métodos de tingimento (11).

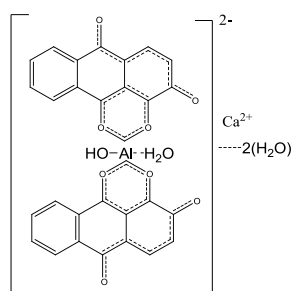


Figura 14: Ião complexo formado entre a alizarina e um sal de cálcio e alumínio (adaptado de (36)).

1.2.9 O envelhecimento das fibras de lã

A incidência de radiação na lã, quer seja UV ou visível, após longos períodos de exposição, provoca alterações físicas e químicas na sua estrutura (31,37), as quais são responsáveis pelo envelhecimento das fibras e dependem de vários factores internos e externos ao têxtil tingido (38).

O envelhecimento da lã tingida está relacionado, em parte, à sua própria estrutura química e características físicas (38). Esta degradação ocorre essencialmente devido à sua foto-oxidação, ou seja, por reacções de oxidação que se dão entre grupos funcionais dos resíduos de aminoácidos da estrutura da lã e o oxigénio do ar. A foto-oxidação dos resíduos de cisteína é uma das reacções que mais enfraquece as fibras, no entanto, resíduos de outros aminoácidos são extensamente afectados por exposições prolongadas à luz. Por outro lado, podem ocorrer também reacções de clivagem das ligações peptídicas (-CO-N-) entre os aminoácidos das cadeias proteicas (30). A presença de humidade aumenta o envelhecimento da lã, em relação a um ambiente seco. Na figura 15 mostra-se a sequência de reacções que podem ocorrer no envelhecimento da lã por acção da luz. O envelhecimento da lã pode torná-la mais amarelada ou branqueada dependendo do comprimento de onda da radiação incidente (31). Radiações incidentes abaixo dos 331nm aumentam o tom amarelado, enquanto para c.d.o. acima dos 398nm ocorre maioritariamente o seu branqueamento. Nos c.d.o. intermédios nenhum dos fenómenos é dominante, embora a lã sofra danos visíveis (30).

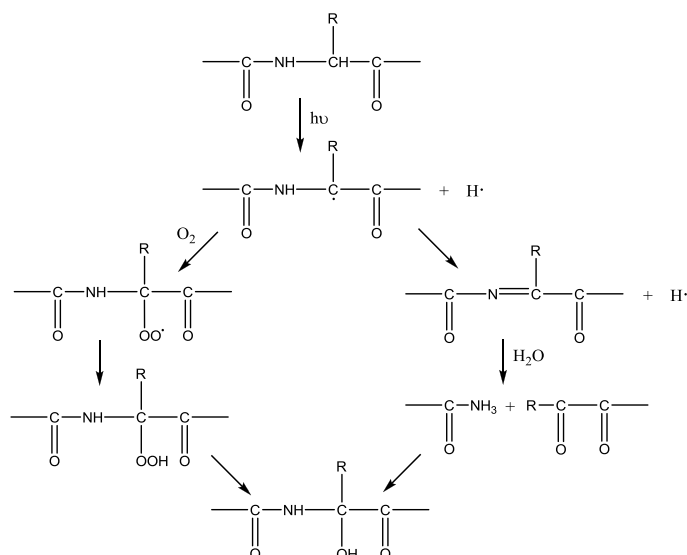


Figura 15: Reacções de foto-oxidação da lã (adaptado de (30)).

Outro factor que afecta o envelhecimento da lã é o tipo de corante com que foi tingida. As moléculas de corante absorvem parte da radiação UV que incide sobre o têxtil através do sistema de ligações duplas conjugadas da sua estrutura e, por tanto, filtram parte da radiação incidente na lã (38). No entanto, alguns estudos mostraram que as reacções de decomposição das moléculas de corantes podem induzir outras reacções com a fibra, aumentando o seu envelhecimento (39). Em geral, o esqueleto da estrutura do corante determina a sua resistência à fotodegradação, enquanto os grupos substituintes podem alterar um pouco esta capacidade. A simetria e o tamanho da molécula de corante influenciam também a resistência à fotodegradação. Os corantes com estrutura mais simétrica sofrem menor fotodegradação e aqueles cujas moléculas são maiores também. Os flavonóides (amarelos) constituem mais de cinquenta por cento dos corantes naturais utilizados, no entanto estes são mais facilmente degradados por acção da luz do que as antraquinonas (vermelhos) ou os indigóides (azuis), dois tipos de corantes que estão entre os mais resistentes à fotodegradação (38).

O envelhecimento da lã tingida é ainda fortemente influenciado pela presença de iões metálicos, usados como mordentes no tingimento da lã, que influenciam a resistência do corante à acção da luz. Diferentes iões complexos podem apresentar diferente estabilidade à luz e o efeito catalítico na degradação fotoquímica do corante pode ser positivo ou negativo. É mesmo considerado que o efeito dos mordentes é mais importante do que dos corantes no envelhecimento de lã tingida (38).

1.3 Técnicas de caracterização

1.3.1 Colorimetria

O termo *cor* pode ser usado com diferentes significados. Por um lado, pode referir-se à cor que uma fonte de radiação produz, e que é uma característica intrínseca do material ou, por outro, à cor que apresenta uma superfície irradiada com determinada iluminação, que é dependente de ambos os factores, material e radiação incidente. Para cada caso, a cor deve ser fisicamente medida e registada de forma a poder ser reproduzida. A percepção da cor é um fenómeno psicofísico e a sua medição deve ser definida de tal forma que os resultados se correlacionem com precisão à sensação visual da cor de um observador humano normal (40).

A colorimetria é a técnica usada para quantificar e descrever fisicamente a percepção humana da cor (40). Fornece uma forma mais precisa de definir a cor do que a espectrometria, uma vez que a sensibilidade do olho humano à luz na região do visível é traduzida numa descrição numérica da cor. Para esta descrição são usadas três grandezas. A primeira é conhecida como tonalidade e identifica a cor pela sua posição no espectro, ou seja, pelo seu comprimento de onda. A segunda é a saturação e está relacionada com o nível de branco e/ou preto, ou seja, com a quantidade de luz acromática, é também designada de intensidade ou pureza da cor. A última grandeza é a luminosidade ou brilho da cor e refere-se à reflectância do objecto (41,42).

A cor é um fenómeno subjectivo, pelo que a descrição da diferença de tons ou a comparação entre duas cores é uma tarefa difícil. Nos últimos anos tentaram desenvolver-se técnicas de análise colorimétrica que permitam uma descrição quantitativa da cor tal como é percebida pelo olho humano (42). Existem vários modelos que podem ser usados consoante a abordagem da cor que se pretende fazer. Podem referir-se: o sistema RGB (*Red, Green, Blue*) é um modelo aditivo da cor que usa as cores primárias, vermelho, verde e azul, para originar as cores do espectro, é usado na programação de monitores; o sistema CMYK (*Cyan, Magenta, Yellow, black*) é um sistema subtractivo usado nas impressoras, em que as cores são criadas pela redução do efeito de outras; o modelo HSB (*Hue, Saturation, Brightness*) baseia-se na percepção humana da cor; o modelo CIE L*a*b* (ou CIELAB) é um modelo mais perceptivelmente uniforme do que os restantes (41,43).

O modelo CIELAB foi definido pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE – *Commission Internationale de l'Eclairage*) em 1976 como o modelo matemático definitivo para definir diferentes cores e é baseado no modelo original CIE de 1931. É um modelo

padrão, comumente usado na indústria de pintura, plásticos e têxteis para medição dos parâmetros da cor dos materiais. Neste modelo a cor é localizada num sistema cartesiano por três coordenadas espaciais (L^* , a^* e b^*) (figura 16), L^* é a luminância e varia de preto ($L^*=0$) a branco ($L^*=100$), e a^* e b^* definem a cromaticidade: a^* varia de verde ($-a^*$) a vermelho ($+a^*$) e b^* vai de azul ($-b^*$) a amarelo ($+b^*$) (42,44,45). Estas coordenadas são definidas em relação a um branco de referência (41).

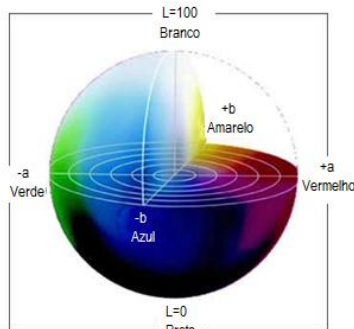


Figura 16: Representação gráfica tridimensional do modelo de cor CIELAB (adaptado de (46)).

A diferença de cores no espaço CIELAB é calculada como uma distância euclidiana entre os pontos no espaço tridimensional, pela variação dos parâmetros $L^*a^*b^*$, através da seguinte expressão:

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad [1]$$

em que:

$$\Delta L^* = L_t - L_0, \Delta a^* = a_t - a_0, \Delta b^* = b_t - b_0$$

Esta equação é designada de fórmula da diferença de cor de CIE 1976 ($L^*a^*b^*$) (40). As variações de $L^*a^*b^*$ (ΔL^* , Δa^* , Δb^*) das lãs sujeitas a fotodegradação são obtidas comparando os respectivos valores das amostras não envelhecidas ($t=0h$) e das amostras envelhecidas durante t horas.

No estudo de envelhecimento artificial das amostras tingidas, determinam-se os valores de ΔL^* , Δa^* , Δb^* e ΔE , em diferentes intervalos de tempo de exposição numa câmara de envelhecimento, e representa-se ΔE em função do número de horas de exposição. Esta representação pode ser utilizada como um parâmetro cinético para o estudo da perda de cor das amostras, considerando que as mudanças fotoquímicas ocorrem predominantemente à superfície do material expostos à radiação da câmara solar (47).

1.3.2 Espectrometria de absorção atômica

A espectrometria de absorção atômica (EAA) é um dos métodos usados na determinação da concentração elementar numa amostra. É aplicada em várias áreas, nomeadamente, em análises clínicas, biológicas, ambientais, em geoquímica e petroquímica (48).

A EAA permite a detecção e quantificação de elementos químicos com limites de detecção bastante baixos (49). Esta técnica baseia-se na introdução da amostra, geralmente na forma de uma solução aquosa, num atomizador, que pode ser de chama ou forno de grafite. A concentração do elemento em estudo é depois determinada pela absorção de radiação electromagnética a uma risca de ressonância, emitida por uma fonte do mesmo elemento, pelos átomos gasosos no estado fundamental (48). Na figura 17 encontra-se uma representação esquemática de um espectrómetro de absorção atômica de chama. A absorção da radiação é altamente selectiva já que cada elemento absorve radiação com comprimento de onda bem definido (50). Este aspecto torna a EAA específica para cada elemento químico em análise através da utilização de uma fonte de radiação do mesmo material que o analito em estudo, ou revestida por uma sal do elemento em questão.

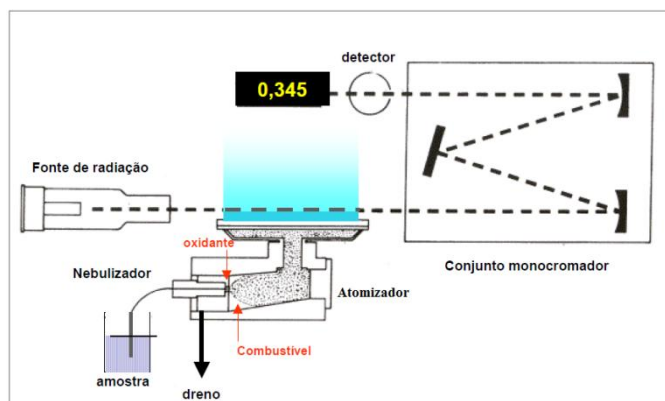


Figura 17: Esquema de um espectrómetro de absorção atômica com chama (50).

A atomização da amostra é um dos processos mais importantes num espectrómetro de absorção atômica, pois é através dele que se vão gerar os átomos gasosos do analito, no estado fundamental, capazes de absorver a radiação proveniente da fonte. Na atomização numa chama, a solução da amostra é aspirada e nebulizada através do fluxo de uma mistura de dois gases, oxidante/combustível, por exemplo ar/acetileno, gerando um aerossol na câmara de pré-mistura. Este sofre depois uma série de processos no interior da chama, produzindo átomos isolados do analito, no estado gasoso e fundamental (50).

A fonte de radiação utilizada pode ser de vários tipos, sendo a mais comum a lâmpada de cátodo oco que consiste num tubo de vidro com um gás inerte no seu interior, argón ou néon, a baixa pressão, e dois eléctrodos. O ânodo é um filamento de tungsténio enquanto o cátodo é formado ou revestido pelo próprio elemento em estudo. Os átomos deste elemento, após excitados, voltam ao estado fundamental no interior da lâmpada e emitem radiação electromagnética característica que atravessa uma janela de quartzo e incide na amostra atomizada (50). A radiação atravessa depois o monocromador, um sistema de prismas ou uma rede de difracção dos feixes de radiação, que separa a linha espectral de interesse das linhas interferentes permitindo que apenas o comprimento de onda correspondente ao analito chegue ao detector.

A absorção de radiação pela amostra é directamente proporcional à concentração do analito, segundo uma relação semelhante à Lei de Beer, para uma determinada gama de valores de concentração:

$$A=kbc \quad [2]$$

onde A é a absorvância, k é uma constante de proporcionalidade, b é o percurso óptico que a radiação percorre e c é a concentração da espécie absorvente. No entanto, em EAA encontram-se desvios à linearidade devido a variáveis não controláveis durante o processo de atomização. Assim, para a determinação elementar quantitativa aplica-se frequentemente o método da curva de calibração (49).

1.3.3 Espectrometria de emissão atómica por plasma induzido acoplado

A espectrometria de emissão atómica por plasma induzido acoplado (ICP-AES do inglês *Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry*) é um método espectral que permite determinar e quantificar a composição elementar de uma amostra. Utiliza um plasma de elevada energia para atomizar e excitar o/os analito/s, que emitem radiação característica. A intensidade do sinal gerado, após tratamento matemático, é indicativa da concentração do analito na amostra (51).

Por definição, um plasma é uma mistura gasosa condutora que contém, para além de espécies neutras do gás inerte, uma concentração de cations e electrões significativa. No plasma de argón, frequentemente aplicado em análises por emissão atómica, os iões argón e electrões são as principais espécies condutoras, embora também estejam presentes, mas em

menores quantidades, cátions da amostra. Os iões de árgon, formados no plasma, são capazes de absorver energia de uma fonte externa mantendo a temperatura a níveis aos quais o plasma é suportado (49).

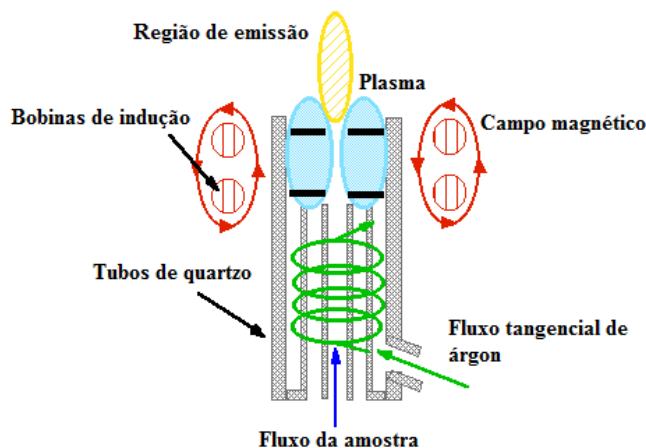


Figura 18: Esquema de uma tocha de plasma induzido acoplado (adaptado de (52)).

O plasma induzido acoplado (ICP) (figura 18) é, dentro dos métodos de atomização e excitação, o mais importante e mais frequentemente utilizado em AES. A fonte de ICP, designada por tocha, consiste em três tubos de quartzo concêntricos, passando pelo tubo interno o aerossol da amostra, pelo tubo intermédio o fluxo de gás que gera o plasma e no tubo mais externo passa o fluxo de gás responsável pelo arrefecimento e estabilização do plasma. A ionização do árgon é iniciada por uma descarga eléctrica de uma bobina de Tesla. Os iões e electrões gerados giram em espiral no interior da tocha devido ao campo magnético produzido por uma bobina de indução de radiofrequência. A resistência causada por este movimento gera um aumento de temperatura no seu interior que varia entre os 10000K e os 6000K e é controlada por um fluxo tangencial de árgon. A amostra, aspirada por um nebulizador, é arrastada para o interior do plasma por um fluxo de árgon, na forma de um aerossol. Aí sofre uma série de processos onde é atomizada, excitada e detectada pela radiação emitida. A maioria dos espectrómetros de emissão atómica têm um monocromador, que permite seleccionar a radiação proveniente da amostra, e um fotomultiplicador como detector (49).

A ionização em plasma apresenta várias vantagens quando comparada com a ionização em chama. O facto de atingir temperaturas duas a três vezes mais elevadas do que as chamas mais quentes (acetileno/ óxido nitroso) faz com que a atomização da amostra seja mais completa e sujeita a menos problemas de interferência química. Por outro lado, o facto

de a atomização ocorrer num ambiente quimicamente inerte tende a aumentar o tempo de vida dos analitos, evitando a formação de óxidos. Para além disso, a temperatura em secções do plasma é relativamente uniforme eliminando possíveis diferenças na atomização em várias zonas do plasma (49).

O método da curva de calibração é bastante utilizado na quantificação elementar por ICP-AES, no entanto existem desvios à linearidade para concentrações muito elevadas devido à absorção de radiação por átomos não excitados da própria amostra (49).

1.3.4 Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por *diode-array* e espectrometria de massa com ionização por *electrospray*

A introdução da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) no estudo de corantes naturais em têxteis históricos ocorreu em 1975 por Roelofs W.G.T. (53). Hoje em dia, é de longe a técnica mais utilizada no estudo destes compostos, permitindo a separação e posterior identificação de moléculas corantes a partir de uma pequena quantidade de amostra (5 a 20 μL) (54).

A separação de compostos por HPLC baseia-se nas diferentes interações que os analitos estabelecem entre a fase estacionária e a fase móvel, originando diferentes taxas de eluição ao atravessar a coluna cromatográfica e diferentes tempos de retenção (55). As condições cromatográficas mais utilizadas para uma separação eficaz de corantes naturais implicam a utilização de colunas de fase reversa de octadecilsilano (ODS), C_8 ou C_{18} , com dimensões típicas de 4.6 mm x 250 mm e partículas de diâmetro reduzido ($\leq 5 \mu\text{m}$). A fase móvel é composta normalmente por uma mistura binária de água acidificada e um solvente orgânico, acetonitrilo (ACN) ou metanol (MeOH), promovendo-se a eluição dos compostos em modo de gradiente. A adição de ácido à água impede a dissociação dos analitos e as interações destes com os grupos silanol da sílica da fase estacionária. Os ácidos mais utilizados para este efeito são ácidos orgânicos como o ácido trifluoroacético ou ácido fórmico (AF), ou tampões fosfato, sendo necessário ter em atenção que, para permitir o acoplamento do HPLC com espectrometria de massa (MS), o ácido usado deve ser volátil, com é o caso destes ácidos orgânicos (4,5,54).

Os detectores mais utilizados, em conjunto com HPLC, para o estudo de corantes, são os detectores de *diode-array* (DAD) e os espectrómetros de massa (5). Na figura 19 mostra-se a fotografia de um aparelho de LC-DAD-ESI-MS. A detecção por DAD foi, até hoje, a mais

utilizada e permite obter o espectro de absorção, em tempo real, dos compostos da amostra em vários comprimentos de onda. A identificação destes é conseguida por comparação com espectros de compostos já conhecidos, existentes em bases de dados on-line, (56) ou por comparação com padrões analisados nas mesmas condições (57).



Figura 19: Aparelho de LC-DAD-ESI-MS (58).

A detecção por MS apresenta algumas vantagens em relação à detecção por DAD. Por um lado permite a análise dos compostos com maior selectividade e menores limites de detecção, o que é de grande importância na análise de concentrações muito baixas como acontece em amostras de têxteis históricos. Por outro lado, e o mais importante, permite obter informação estrutural dos analitos e dos seus produtos de degradação, que por vezes possuem baixa absorção de radiação UV-Vis. (54).

A espectrometria de massa baseia-se na separação de compostos na forma de iões segundo a razão massa/carga (m/z), seguida da sua identificação por um espectro de massa onde está representada a abundância relativa dos iões em função de m/z (55). O método de ionização por *electrospray* (ESI) em conjunto com analisador de armadilha de iões (IT - *ion trap*) é um dos mais utilizados no estudo de materiais corantes.

ESI é uma técnica de ionização suave, à pressão atmosférica (API – *Atmospheric Pressure Ionization*), que implica pouca fragmentação dos analitos, sendo mais usada para a ionização de moléculas polares de elevado peso molecular, como antraquinonas, flavonóides e taninos (4,5). Os indigóides, por sua vez, são difíceis de analisar por ESI pois produzem um sinal de baixa intensidade e são detectáveis apenas em modo positivo (4). O funcionamento da fonte de ESI baseia-se na produção de um spray de partículas carregadas da amostra, no interior de uma câmara à pressão atmosférica. A solução da amostra é bombeada, a baixo fluxo, através de um capilar no qual é aplicada uma diferença de potencial (d.d.p.) (2 a 5 kV), que pode ser positiva ou negativa consoante o analito em estudo. Esta vai provocar um

gradiente no campo eléctrico gerado, levando à separação das cargas na superfície do líquido e à sua saída do capilar formando uma espécie de cone de gotículas carregadas, designado de cone de *Taylor*. Devido à evaporação progressiva do solvente, as gotículas ficam cada vez mais pequenas e, quando a densidade de carga na superfície atinge o limite de instabilidade de Rayleigh, as forças repulsivas de Coulomb provocam a divisão das partículas noutras ainda mais pequenas. Este processo repete-se várias vezes até as partículas terem um tamanho bastante reduzido, podendo mesmo ser constituídas por um ião. Os iões assim produzidos são encaminhados, pela acção de um campo eléctrico, para a entrada do espectrómetro de massa. No analisador IT, os iões são aprisionados no interior da armadilha através da acção de três eléctrodos hiperbólicos que fazem variar potenciais de rádio-frequência (RF). Para a detecção dos compostos, o potencial é alterado de forma a desestabilizar os iões, segundo a razão m/z , os quais são ejectados para o detector produzindo um espectro de massa (55).

Os detectores MS podem ser usados em vários modos de análise, incluindo TIC (Corrente iónica total - *Total Ion Current*), SIM (Monitorização de um ião - *Single Ion Monitoring*), SRM (Monitorização da reacção seleccionada - *Selected Reaction Monitoring*) e MRM (Monitorização de múltiplas reacções - *Multiple Reaction Monitoring*), diferenciando entre si na sensibilidade da análise. Os modos SIM e SRM são os mais usados no estudo de corantes naturais, permitindo obter informação com maior sensibilidade que o DAD e fazer um estudo quantitativo da amostra (4).

1.3.4.1 Extracção da amostra para análise por LC-DAD-ESI-MS

A análise de corantes naturais por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por *diode-array* e espectrometria de massa com ionização por *electrospray* (LC-DAD-ESI-MS) implica um processo de extracção dos cromóforos das fibras têxteis para uma solução que possa ser analisada por esta técnica (5). Para os corantes que necessitam de mordente esta extracção implica a quebra da ligação metal-corante para que o corante possa ser solubilizado num solvente. Existem vários métodos para este procedimento, sendo a hidrólise em solução metanólica ácida a mais comum. No entanto, esta apresenta a limitação de destruir as fibras têxtil e promover a degradação dos compostos glicosilados levando à perda de alguma informação (59).

O método que se revelou bastante eficaz, mantendo a estrutura dos compostos e da fibra têxtil intactos, foi proposto em 1995 por Tiedemann E.J. & Yang Y. (36) e envolve a utilização de ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) e N,N-dimetilformamida (DMF). O EDTA vai competir com as moléculas de corante pela ligação ao íon metálico e, uma vez que é um agente quelante mais forte que o corante, o EDTA liga-se preferencialmente ao íon metálico ficando as moléculas de corante livres em solução. O DMF, por sua vez, é usado para aumentar a solubilidade dos corantes em solução e impedindo que voltem a ligar-se às fibras têxteis por interações hidrofóbicas com os anéis aromáticos (36).

2. Materiais e Métodos

2. Materiais e Métodos

2.1 Reagentes e Solventes

A água utilizada em todo o trabalho foi água ultrapura MilliQ da Millipore®. Na tabela 4 encontram-se descritos todos os reagentes utilizados no trabalho.

Tabela 4: Características dos reagentes e solventes utilizados.

Reagente	Fórmula química	Massa Molar (g/mol)	Grau de pureza (%)	Marca
Sulfato duplo de alumínio e potássio dodeca-hidratado	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	474.39	—	Kremer pigmente
Sulfato de cobre (II) Penta-hidratado	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	249.69	99.0	Scharlau
Sulfato de ferro (II) hepta-hidratado	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	278.02	99.5	HIMEDIA
Acetonitrilo	C_2H_3N	41.05	99.9	Merck ⁽¹⁾
Dimetilformamida	$HCON(CH_3)_2$	73.09	98.0	PROLABO
EDTA	$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$	327.24	99.0	Sigma Aldrich
Metanol	CH_3OH	32.04	99.9	Merck ⁽¹⁾
Ácido fórmico	$HCOOH$	46.03	98.0	Merck
Ácido Nítrico	HNO_3	63.01	65.0	Merck
Cloreto de cálcio	$CaCl_2$	110.99	95.0	Absolve

⁽¹⁾ Grau para HPLC

Os padrões de corantes de ácido carmínico, brasileína, apigenina, alizarina e indigotina foram adquiridos da Fluka, Sigma-Aldrich (Buchs, Suíça).

2.2 Lã e corantes

Os corantes naturais utilizados neste trabalho foram a cochinilha (*Dactylopius coccus*), adquiridas na Kremer pigmente, e o alecrim (*Rosmarinus officinalis*), colhido em Évora em Março de 2009. Depois de apanhadas, as folhas de alecrim foram deixadas a secar em local

seco e escuro. A lã de ovelha usada no tingimento foi fornecida por artesãos da zona de Neckeroda (Alemanha), já lavada e pronta a utilizar.

A. Tingimento de lã com corantes naturais

A.1 Mordentagem e tingimento

No processo de tingimento das amostras de lã utilizaram-se dois corantes distintos e três mordentes diferentes sendo estes, um sal de alumínio (sulfato duplo de alumínio e potássio dodeca-hidratado, mais conhecido por alúmen), um sal de cobre (II) (sulfato de cobre (II) penta-hidratado) e um sal de ferro (II) (sulfato de ferro (II) hepta-hidratado) em várias concentrações distintas. Na tabela 5 são indicadas as concentrações em mordente usadas nas várias amostras. As massas de mordente e de corante usadas na preparação dos banhos bem como a concentração do banho de mordente de cada amostra preparada são apresentadas no Anexo I (tabelas I.1 e I.2).

Tabela 5: Mordentes e respectivas concentrações usadas nos banhos de mordentagem.

Mordente	Concentração em mordente (mol/dm ³)
Sulfato duplo de alumínio e potássio dodeca-hidratado	0.0030
	0.0085
	0.1000
Sulfato de cobre (II) penta- hidratado	0.0016
	0.0400
Sulfato de ferro (II) hepta- hidratado	0.0016
	0.0400

A quantidade de lã tingida, para cada amostra, foi de cerca de 1.0 g e a quantidade de corante usada foi de aproximadamente 2.0 g. As massas pesadas são apresentadas no Anexo I (tabelas I.1 e I.2).

O pH dos banhos de tingimento e de mordentagem foram medidos usando um aparelho medidor de pH de marca e modelo Inolab WTW. Os valores obtidos encontram-se no anexo I (tabelas I.3 e I.4).

O tingimento da lã foi feito através de dois processos distintos (3,60):

- Pré-mordentagem (MDT): a lã foi mordentada no banho de mordente e depois tingida no banho de corante.
- Mordentagem e tingimento em simultâneo (M+T): a lã foi mordentada e tingida em simultâneo no mesmo banho.

No Anexo I (tabelas I.1 e I.2) encontra-se a notação usada na denominação de cada amostra tingida com cochinha (C) ou alecrim (A), com o mordente de alumínio (Al), cobre (Cu) ou ferro (Fe), pelo método de pré-mordentagem (MDT) ou mordentagem e tingimento em simultâneo (M+T), com as concentrações de alumínio de 0.0030, 0.0085 ou 0.1000 mol/dm³ (3, 85 ou 1, respectivamente), ou de cobre/ferro de 0.0016 ou 0.0400 mol/dm³ (16 ou 4, respectivamente).

A.1.1 Procedimento experimental do método MDT

Preparação do banho de mordente

As quantidades de mordente adequadas para cada concentração foram pesadas em copos e dissolvidas em 50 cm³ de água. Para facilitar a dissolução dos mordentes as soluções foram aquecidas em placa de aquecimento até completa dissolução dos mesmos. Mediu-se o pH de cada solução.

Mergulhou-se depois cerca de 1.0 g de lã dentro de cada banho e manteve-se à temperatura de aproximadamente 100 °C durante 30 min. Manteve-se o volume aproximadamente constante. A lã foi escorrida e colocada no banho de corante. Mediu-se o pH final do banho de mordente.

Preparação do banho de corante

Para cada tingimento, pesaram-se cerca de 2.0 g de matéria corante e adicionaram-se 50 cm³ de água. Levou-se este banho à placa de aquecimento e manteve-se aproximadamente a 100 °C durante 30 min. O volume foi mantido constante ao longo deste tempo. Deixou-se arrefecer, filtrou-se e mediu-se o pH.

Mergulhou-se depois a lã, já mordentada, neste banho corante e aqueceu-se novamente na placa de aquecimento, mantendo-se a 100 °C durante 30 min. O volume do banho foi também controlado e mantido constante ao longo do tingimento. O banho foi deixado a

arrefecer à temperatura ambiente. Por fim a lã foi retirada do banho, espremida, lavada com água e seca ao ar, na ausência de luz. Determinou-se o pH final do banho de corante.

A.1.2 Procedimento experimental do método M+T

O banho de corante foi preparado de modo idêntico ao do método MDT. A este banho foi adicionada a quantidade de mordente adequada para cada concentração e foi medido o pH. Mergulhou-se cerca de 1.0 g de lã neste banho e aqueceu-se à temperatura de aproximadamente 100 °C durante 30 min, mantendo o volume constante. No final, a solução foi deixada a arrefecer, a lã foi retirada do banho, espremida, lavada com água e seca ao ar, na ausência de luz. Mediu-se o pH final do banho.

A.2 Estudos de envelhecimento artificial

Foi realizado o estudo de envelhecimento artificial das amostras de lã tingida com cochinhilha e alecrim. O envelhecimento artificial das amostras foi realizado numa câmara de radiação UV-Vis Solarbox 3000 E, utilizando uma lâmpada de xénon como fonte de radiação e um filtro de 310 nm que simula a exposição a raios solares filtrados por uma janela de vidro. A área de exposição foi de 420 mm x 200 mm. A irradiância escolhida foi de 400 W/m² e a temperatura máxima atingida na câmara foram 55 °C. Foram efectuadas recolhas das amostras aos seguintes tempos de exposição: 0, 48, 120, 240, 360, 480, 600, 720, 840 e 960 h.

A.3. Técnicas de análise

A.3.1 Análise colorimétrica

Todas as análises colorimétricas foram realizadas com um espectrofotómetro Mercury® da DataColor Internacional que utiliza como fonte de radiação uma lâmpada de xénon e como detector um fotodíodo sensível à região de 750-360 nm do espectro electromagnético. O valor obtido para cada coordenada CIE L*a*b* foi um valor médio da leitura efectuada em três pontos diferentes da amostra e de três leituras em cada ponto. Utilizando as coordenadas CIE L*a*b* estimadas e com o auxílio do programa *Adobe Photoshop®* foi obtida a cor correspondente de cada amostra. A calibração do aparelho foi

efectuada utilizando padrões fornecidos pelo fabricante: um padrão para a zona do UV e dois padrões, um preto e um branco, para a zona do visível. Todas as análises colorimétricas foram executadas com a colaboração do laboratório de análises do Instituto José Figueiredo, IMC, Lisboa

A.3.2 Análise dos mordentes

A.3.2.1 ICP-AES

As amostras cujo mordente foi o sal de alumínio ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) foram analisadas por ICP-AES, num espectrofotómetro da marca Horiba Jobin-Yvon de modelo Ultima, equipado com um gerador RF de 40.68 MHz e um monocromador Czerny Turner de distância focal de 1.00 m, tendo sido seleccionado o comprimento de onda de 237.312 nm para a análise. As análises foram realizadas no laboratório de análises do serviço de espectroscopia de emissão atómica do Requimte, na Universidade Nova de Lisboa.

Digestão e preparação das soluções de amostras e de brancos

Para cada amostra de lã tingida e de branco, colocou-se cerca de 1.5 mg de lã dentro de um *ependorf* e adicionou-se 1 cm³ de HNO_3 . Levou-se ao banho de ultra-sons, de marca VWR, entre 30 a 60 min, à temperatura ambiente, até completa digestão da fibra de lã. Transferiu-se depois este conteúdo para um balão volumétrico de 25 cm³, contendo já um terço do volume de água, e perfez-se o volume. Fizeram-se em média três réplicas de cada amostra.

A.3.2.2 EAA

As amostras de lã tingidas com cochililha e alecrim, cujos mordentes foram $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, foram analisadas por espectroscopia de absorção atómica.

O espectrofotómetro de absorção atómica utilizado era da marca e modelo Perkin-Elmer 3100. Para a análise do teor em cobre o aparelho foi equipado com uma lâmpada de cátodo oco de cobre (c.d.o.: 324.8 nm; abertura de fenda: 0.7 nm; corrente da lâmpada: 20 mA). Para a análise do teor em ferro usou-se uma lâmpada de cátodo oco de ferro (c.d.o.: 248.3 nm; abertura da fenda: 0.2 nm; corrente da lâmpada: 30 mA). Utilizou-se uma chama de

ar/acetileno. A calibração do zero da absorvância foi feita com uma solução de branco 0.15 % $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$.

Preparação de soluções padrão

A partir de uma solução padrão de cobre ou ferro, de concentração 1000 mg/dm^3 , preparou-se uma solução-mãe de concentração 100 mg/dm^3 , perfazendo-se o volume com solução ácida de 0.15 % $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$. A partir desta, prepararam-se várias soluções padrão de concentrações 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 e 5.0 mg/dm^3 , perfazendo o seu volume também com a mesma solução ácida. Às soluções padrão de ferro foi adicionado também, antes de se perfazer o volume com solução ácida, 25 % do volume final com uma solução de cloreto de cálcio (CaCl_2) de concentração 692 mg/dm^3 . 100 cm^3 desta solução foram preparados dissolvendo 69 mg de CaCl_2 em 5 cm^3 de uma mistura de $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}$ 1:5 (V/V) e perfazendo o volume com água.

Digestão e preparação das amostras

Pesaram-se cerca de 25.0 mg de amostra de lã tingida para cada erlenmeyer de 50 cm^3 e adicionou-se 4.0 cm^3 de HNO_3 . Aqueceu-se numa placa de aquecimento até aproximadamente 100°C , controlando a temperatura e evitando a ebulição turbulenta e a secura do ácido. Para garantir a digestão completa da fibra de lã, quando necessário, foram adicionados mais 1.0 cm^3 de HNO_3 e manteve-se na placa por mais algum tempo. O aquecimento foi feito com agitação de forma a facilitar a libertação dos vapores rutilantes. O volume de ácido mantido no final da digestão foi de cerca de 3.0 cm^3 . Após a digestão completa de toda a amostra, esta foi deixada a arrefecer à temperatura ambiente e foi cuidadosamente transferida para um balão volumétrico de 50 cm^3 , contendo já um terço do volume de água. Às soluções das amostras cujo mordente foi o sal de ferro adicionou-se ainda 25 % do volume final com solução de CaCl_2 , tal como se fez na preparação das soluções padrão de ferro. O volume foi aferido com água.

Para cada amostra fizeram-se em média três réplicas.

Digestão e preparação dos brancos

Os brancos foram preparados da mesma forma que as amostras, mas neste caso foram digeridas 200.0 mg de lã não tingida. A estas soluções adicionou-se também o 25 % do volume final com solução de CaCl_2 .

A.3.3 Análise dos corantes

Extracção do corante da lã tingida

A extracção do corante das amostras de lã tingida foi feita usando uma mistura 0.1 % de EDTA/DMF 1:1 (V/V). Colocou-se cerca de 20.0 mg de amostra de lã e 1.0 cm³ de solução 0.1 % de EDTA/DMF 1:1 (V/V) no interior de um *vial* que foi aquecido e mantido, num banho de parafina, a aproximadamente 100 °C durante 30 min. As amostras foram depois secas num liofilizador. Por fim foram redissolvidas em 1.0 cm³ de solução MeOH/H₂O 1:1 (V/V) e filtradas com filtros para seringas PTFE 0.45 µm, 13 mm de diâmetro, da marca VWR international.

Foram feitas três réplicas de extracção para cada amostra de forma a garantir a reprodutibilidade dos resultados.

Análise cromatográfica

O estudo cromatográfico dos extractos de lã tingida com cochinilha e alecrim e dos banhos de tingimento destes corantes foi realizado através da técnica de LC-DAD-ESI-MS utilizando um cromatógrafo líquido de marca LCQ advantage ThermoFinnigan com um autosampler plus, da Surveyor ThermoFinnigan, equipado com um detector DAD (PDA plus detector Finnigan Surveyor) e acoplado a um espectrómetro de massa Thermo Scientific LCQ fleet. Foi utilizada uma coluna de fase reversa RP-18, da marca Grace, com partículas de 3 µm e dimensões 150x2.1 mm. O volume de amostra injectado foi de 10 µL e o fluxo da fase móvel foi de 0.2 cm³/min. A detecção por DAD foi feita entre os 200 nm e os 800 nm. A eluição foi feita em modo de gradiente com um sistema de solventes binário de água com 0.1 % ácido fórmico (A) e metanol (B) (tabela 6).

Tabela 6: Gradientes utilizados na análise das amostras de lã tingida com cochinha e alecrim.

Cochinha			Alecrim		
Tempo (min)	A (%)	B (%)	Tempo (min)	A (%)	B (%)
0	100	0	0	75	25
20	10	90	12	40	60
30	10	90	25	0	100
			30	0	100

As condições de análise do espectrómetro de massa encontram-se na tabela 7 para os extractos de lã tingida com os dois corantes. As análises foram feitas com uma fonte de ionização ESI, com um analisador de armadilha de iões, em modo negativo.

A quantificação dos cromóforos foi realizada em modo SRM, monitorizando-se a transição 491→477 para o ácido carmínico e para os seus dois isómeros, cromóforos da cochinha, e a transição 359→161 para o ácido rosmarínico, cromóforo do alecrim. Para a cochinha este estudo foi feito em modo de gradiente (tabela 6), enquanto para o alecrim foi feito em modo isocrático com a fase móvel constituída por 50 % de A e 50 % de B, durante 10 min.

Tabela 7: Condições de análise de full MS, MS² e SRM das amostras de lã tingida com cochinha e alecrim.

	Cochinha	Alecrim
Temperatura do capilar (°C)	300	300
Voltagem no capilar (V)	-20	-25
Voltagem na fonte (kV)	5	5
Corrente na fonte (μA)	100	100
Energia de fragmentação (V)	30	—
Gás de colisão	He	He

Os banhos de cochinha e alecrim, antes de serem injectados, foram filtrados com filtros para seringas PTFE 0.45 μm, 13 mm, da marca VWR international.

B. Estudo de amostras de tapetes de Arraiolos do século XVIII

B.1 Amostragem

Os tapetes de Arraiolos objecto deste estudo encontram-se na reserva do Museu Nacional de Arte Antiga, em Lisboa, cujo acervo contém a maior colecção de tapetes desta tipologia existente em Portugal. A amostragem decorreu no dia 5 de Março de 2008 e foram recolhidas amostras de todas as cores e tonalidades, obtidas de três ou mais locais diferentes no desenho, tanto da barra como do campo. Tratando-se de peças históricas, foram escolhidos pontos que apresentavam degradação física para que o processo de amostragem fosse minimamente invasivo.

B.2. Técnicas de análise

B.2.1 Análise dos corantes

As análises de LC-DAD-ESI-MS dos extractos de lã das amostras dos dois tapetes foram feitas no aparelho descrito em A.3.3. Foi utilizada uma coluna de fase reversa C18, da marca Fortis, com partículas de 3 μm e dimensões 150x2.1 mm. O volume de amostra injectado foi de 10 μL e o fluxo da fase móvel foi de 0.2 cm^3/min . A detecção por DAD foi feita entre os 200 nm e os 800 nm. A eluição foi feita em modo de gradiente com um sistema de solventes binário de água com 0.1 % ácido fórmico (A) e acetonitrilo (B), descrito na tabela 8.

Tabela 8: Gradiente utilizado na análise das amostras dos tapetes de Arraiolos.

Tempo (min)	A (%)	B (%)
0.00	100	0
20.00	10	90
30.00	10	90
30.01	0	100
40.00	0	100

A extracção dos corantes da lã foi realizada pelo mesmo método descrito em A.3.3 sendo, no entanto, usada uma quantidade de lã de cerca de 2.0 mg. Todas as amostras foram

redissolvidas, após a extracção e secagem, em 500 μL de solução MeOH/H₂O 1:1 (V/V) (solvente A) e filtradas com filtros para seringas PTFE 0.45 μm , 4 mm de diâmetro, da marca Cronus filter. Para as amostras de cor azul ou verde, após a redissolução em MeOH/H₂O, as restantes fibras foram redissolvidas em 500 μL de solução MeOH/DMF 1:1 (V/V) (solvente B) e filtradas da mesma forma.

A análise de todos os extractos de lã foi realizada segundo dois métodos. Cada amostra foi injectada duas vezes. Numa delas foi analisada por um método optimizado segundo o *tune* do ácido gálico (método 1), em modo negativo, e na outra foi analisada pelo método optimizado segundo o *tune* da alizarina (método 2), em modo positivo. As condições de análise do espectrómetro de massa encontram-se apresentadas na tabela 9, para os dois métodos. O gradiente da análise foi igual para os dois métodos (tabela 8).

Tabela 9: Condições de análise de full MS das amostras de lã dos tapetes em estudo.

Método de análise	1	2
Modo de análise	Negativo	Positivo
Temperatura do capilar (°C)	300	300
Voltagem no capilar (V)	-20	22
Voltagem na fonte (kV)	5	5
Corrente na fonte (μA)	100	100
Energia de fragmentação (V)	10	30
Gás de colisão	He	He

Para termo de comparação, foram preparadas várias soluções padrão de cromóforos isolados e cada uma delas foi analisada por LC-DAD-ESI-MS segundo os mesmos métodos de análise das amostras dos tapetes (métodos 1 e 2). Todos cromóforos padrão foram dissolvidos numa mistura de MeOH/H₂O 1:1 (V/V), excepto o padrão de indigotina que foi dissolvido numa mistura de MeOH/DMF 1:1 (V/V). Na tabela 10 apresentam-se as concentrações das soluções padrão preparadas.

Tabela 10: Concentração das soluções padrão de corantes analisadas.

Corante	Concentração (mg/dm^3)
Ácido carmínico	170
Apigenina	100
Brasileína	160
Indigotina	10

B.2.2 Análise de mordentes

Todas as amostras de lã dos dois tapetes foram analisadas por ICP-AES. De acordo com a metodologia seguida para outras peças da mesma colecção (61) foram quantificados os seguintes elementos metálicos: alumínio, cobre, ferro e zinco. As condições de análise e o processo de preparação das amostras é similar ao descrito em A.3.2.1, mas a quantidade de amostra digerida foi de cerca de 2.0 mg, sendo a digestão feita com 0.5 cm³ de HNO₃ para um volume final de 5 cm³. A análise de cada elemento metálico foi efectuada aos valores de comprimento de onda de 237.312, 224.700, 259.940 e 312.856 nm para o alumínio, cobre, ferro e zinco, respectivamente.

3. Resultados e Discussão

3. Resultados e Discussão

Este trabalho foi dividido em duas partes distintas: uma primeira parte (parte A) onde se fez a análise e caracterização de lã tingida com corantes naturais e a segunda parte (parte B) onde se fez o estudo material de dois tapetes de Arraiolos pertencentes à colecção do Museu Nacional de Arte Antiga (MNAA).

Os corantes seleccionados para a parte A do trabalho foram o alecrim e a cochinha. Esta escolha deveu-se ao facto do alecrim ser uma planta tintureira comum alentejana e, portanto, potencialmente utilizada na tinturaria de Arraiolos. A cochinha foi vastamente usada em toda a Europa pela enorme qualidade que apresenta como matéria corante (4,10). Assim, nesta parte do trabalho, fez-se a análise e caracterização de lã tingida com estes corantes. O tingimento com cada um deles foi realizado por dois métodos distintos e a lã foi mordentada com três mordentes diferentes. A cor das amostras de lã obtidas e as respectivas amostras envelhecidas artificialmente foram analisadas por colorimetria. As fibras de lã das amostras não envelhecidas foram analisadas por EAA para a quantificação dos iões metálicos de cobre e ferro e por ICP-AES para a quantificação do ião metálico de alumínio. Por último utilizou-se a técnica de LC-DAD-ESI-MS para determinar a quantidade de cromóforos presentes nas amostras de lã não envelhecidas e envelhecidas.

Na parte B, as amostras dos dois tapetes foram analisadas numa tentativa de identificar os corantes e os mordentes usados no tingimento das lãs. Para a identificação e quantificação dos iões metálicos dos mordentes de cada lã usou-se a técnica de ICP-AES, enquanto para de identificação dos corantes usados no seu tingimento se aplicou a técnica de LC-DAD-ESI-MS.

O estudo das lãs tingidas com alecrim e cochinha pretende assim dar alguma contribuição para o conhecimento dos corantes naturais usados em tinturaria no Alentejo e contribuir para a conservação e restauro de peças de museu, em particular para os tapetes de Arraiolos que fazem parte do património artístico de Portugal. Embora nenhum destes dois corantes naturais surja no receituário da tinturaria de Arraiolos de Rivara, J.H.d.C. (3), e também não tenham sido detectados nos tapetes estudados, a sua utilização foi já detectada por Manhita *et al* (61).

A. Tingimento de lã com corantes naturais

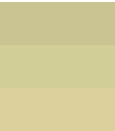











A.1 Análise colorimétrica

As cores das amostras de lã tingidas com os vários corantes foram estudadas por colorimetria. Os diferentes tons das amostras são descritos pelas coordenadas $L^*a^*b^*$ e podem ser comparados através destes parâmetros e da sua variação.

A.1.1 Amostras mordentadas com sulfato duplo de alumínio e potássio

Na tabela 11 apresentam-se os valores dos parâmetros $L^*a^*b^*$ para as diferentes amostras de lã tingidas com alecrim e cochinha, mordentadas com sulfato duplo de alumínio e potássio dodeca-hidratado e na figura 20 mostra-se a representação gráfica da variação da crominância para as mesmas amostras.

Tabela 11: Valores das coordenadas $L^*a^*b^*$ e cores correspondentes, obtidas com recurso ao programa Photoshop®, para as amostras de lã tingidas com alecrim (I) e cochinha (II). As fibras foram mordentadas com $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ em diferentes concentrações e pelos métodos M+T (a) e MDT (b).

a.I)					b.I)				
Amostra	L^*	a^*	b^*	Cor	Amostra	L^*	a^*	b^*	Cor
AAIM+T3	79.38	-4.28	25.55		AAIMDT3	79.55	-1.65	24.09	
AAIM+T85	81.70	-4.73	27.56		AAIMDT85	78.85	-3.22	31.81	
AAIM+T1	83.53	-2.31	27.63		AAIMDT1	81.58	-3.34	29.56	
a.II)					b.II)				
Amostra	L^*	a^*	b^*	Cor	Amostra	L^*	a^*	b^*	Cor
CAIM+T3	33.95	37.52	16.43		CAIMDT3	29.83	36.64	14.94	
CAIM+T85	41.52	34.30	16.16		CAIMDT85	28.00	35.58	13.96	
CAIM+T1	67.72	20.28	8.87		CAIMDT1	45.22	20.01	0.82	

A análise da figura 20 a) evidencia que as amostras de lã tingidas com alecrim apresentam uma tonalidade amarela, com valores de b^* elevados ($b > 0$) e de a^* muito próximos de zero, enquanto as amostras tingidas com cochinha (figura 20 b)) apresentam uma tonalidade avermelhada, com valores de a^* e b^* elevados ($a, b > 0$).

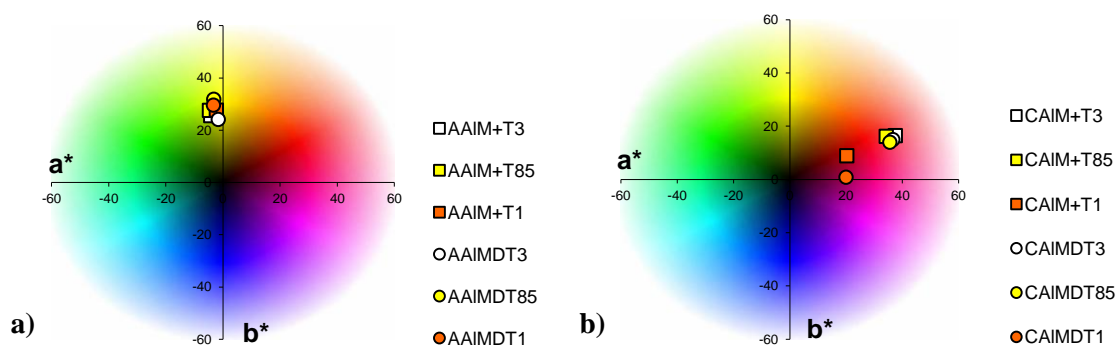


Figura 20: Variação da cromaticidade para as amostras mordentadas com $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ e tingidas pelos métodos M+T e MDT com alecrim **a)** e cochinha **b)**.

Quanto aos valores de L^* (tabela 11), verifica-se que as amostras mais claras (maior valor de L^*) são sempre obtidas (comparativamente) para a concentração mais elevada de banho de mordente. Adicionalmente, com o método M+T, à medida que a concentração do banho de mordente aumenta, a luminância das amostras preparadas também aumenta. Quanto às amostras do método MDT, para as concentrações mais baixas de banho de mordente (0.0030 e 0.0085 mol/dm^3) não se observa grande variação na luminância das amostras obtidas.

Comparando os métodos de tingimento observou-se que, em geral, o método MDT (tabela 11 b.II) dá origem a tons mais escuros do que o método M+T (tabela 1 a.II) nas amostras tingidas com cochinha, o que é evidenciado por menores valores de L .





A.1.2 Amostras mordentadas com sulfato de cobre (II)





Na tabela 12 apresentam-se os parâmetros $L^*a^*b^*$ para as diferentes amostras de lã tingidas com alecrim e cochinha, mordentadas com o mordente de cobre e na figura 21 mostra-se a representação gráfica da variação da cromaticidade das mesmas amostras.

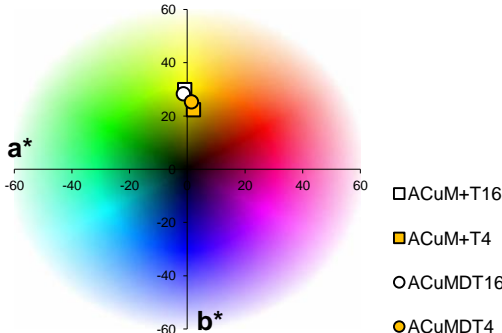
Comparando as amostras de lã tingidas com alecrim mordentadas com $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (tabela 11 I) e figura 20 a)), com as mesmas amostras mordentadas com sulfato de cobre (II) (tabela 12 I) e figura 21 a)) pode verificar-se que estas últimas originam tons mais acastanhados do que as primeiras.

No caso das amostras de lã tingidas com cochinha, comparando as lãs mordentadas com $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (tabela 11 II) e figura 20 b)) com as lãs mordentadas com sulfato de cobre (tabela 12 II) e figura 21 b)) pode observar-se que estas últimas apresentam também tonalidades avermelhadas mas mais escuras do que as primeiras.

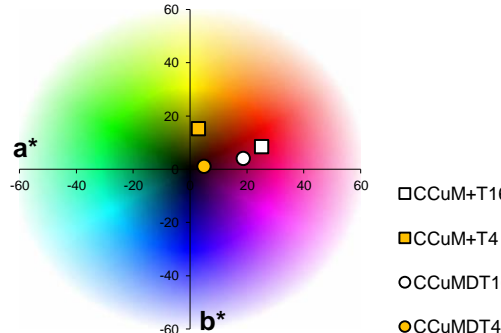
Tabela 12: Valores das coordenadas $L^*a^*b^*$ e cores correspondentes, obtidas com recurso ao programa Photoshop®, para as amostras de lã tingidas com alecrim (I) e cochinilha (II). As fibras foram mordentadas com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em diferentes concentrações e pelos métodos M+T (a) e MDT (b).

a.I)					b.I)				
Amostra	L^*	a^*	b^*	Cor	Amostra	L^*	a^*	b^*	Cor
ACuM+T16	60.57	-0.90	29.89		ACuMDT16	58.70	-1.36	28.32	
ACuM+T4	50.69	2.15	22.34		ACuMDT4	51.62	1.45	25.30	

a.II)					b.II)				
Amostra	L^*	a^*	b^*	Cor	Amostra	L^*	a^*	b^*	Cor
CCuM+T16	24.74	25.10	8.47		CCuMDT16	22.81	18.66	4.04	
CCuM+T4	55.03	2.88	15.21		CCuMDT4	42.20	4.85	1.07	



a)



b)

Figura 21: Variação da cromaticidade para as amostras mordentadas com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e tingidas pelos métodos M+T e MDT com alecrim a) e cochinilha b).

Quanto aos valores de L^* (tabela 12), verifica-se que, para o alecrim as amostras mais claras (maior valor de L^*) são obtidas para a concentração mais baixa de banho de mordente (0.0016 mol/dm^3), enquanto para a cochinilha são obtidas na concentração mais elevada (0.0400 mol/dm^3). Adicionalmente, para ambos os métodos de tingimento (M+T e MDT), a variação da luminância ocorre da mesma forma para cada corante, sendo obtidos maiores valores de L^* (tons mais claros) na menor concentração de banho de mordente para o alecrim, e na maior concentração de banho para a cochinilha.

Comparando ainda os tons obtidos por ambos os métodos de tingimento, na mesma concentração de banho de mordentagem, verifica-se em geral que o método MDT (tabela 12 b.) origina tons um pouco mais escuros com menores valores de L^* , do que o método M+T (tabela 12 a.).

A.1.3 Amostras mordentadas com sulfato de ferro (II)

Na tabela 13 apresentam-se os parâmetros $L^*a^*b^*$ para as diferentes amostras de lã tingidas com alecrim e cochinha, mordentadas com o mordente de ferro e na figura 22 está a representação gráfica da crominância destas amostras.

Tabela 13: Valores das coordenadas $L^*a^*b^*$ e cores correspondentes, obtidas com recurso ao programa Photoshop®, para as amostras de lã tingidas com alecrim (I) e cochinha (II). As fibras foram mordentadas com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em diferentes concentrações e pelos métodos M+T (a) e MDT (b).

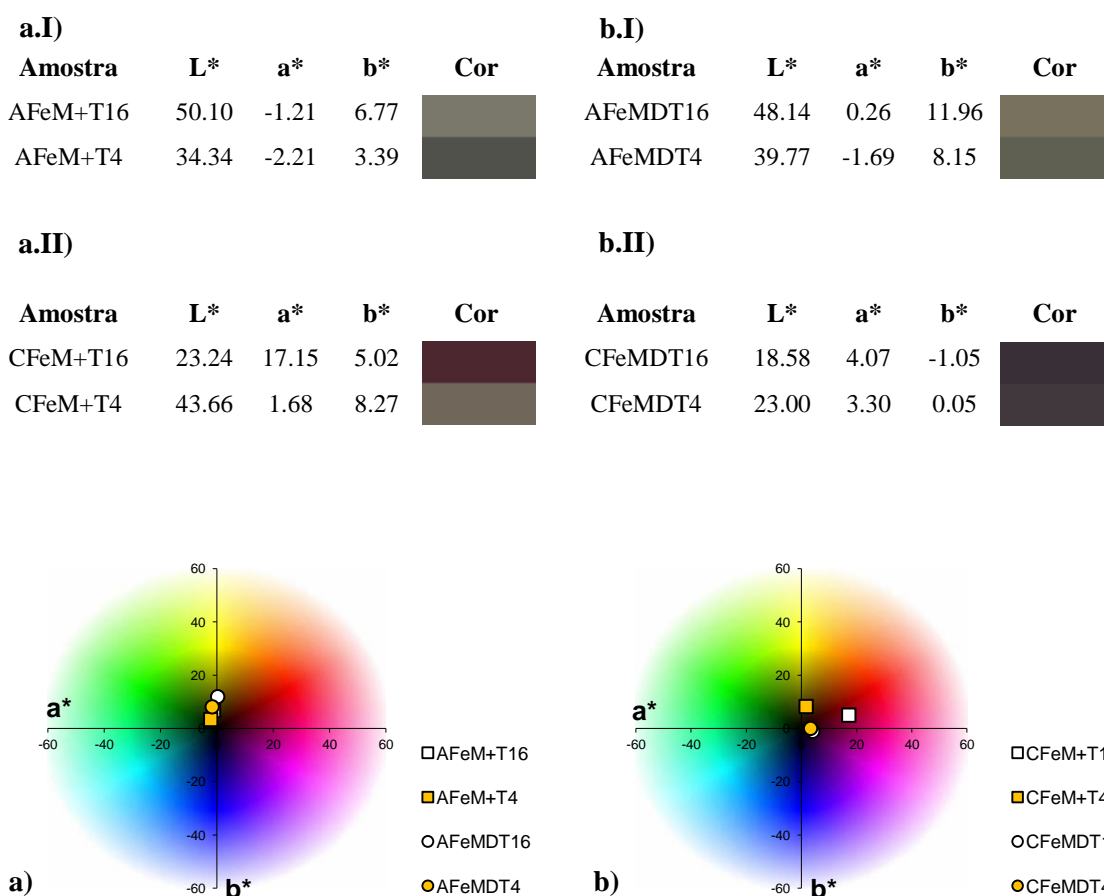


Figura 22: Variação da crominância para as amostras mordentadas com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e tingidas pelos métodos M+T e MDT com alecrim a) e cochinha b).

As amostras de lã tingidas com alecrim e mordentadas com sulfato de ferro (II) apresentam coloração em tons de cinzento (tabela 13 I) e figura 22 a)), enquanto as amostras tingidas com cochinha (tabela 13 II) apresentam tonalidades cinza mais escuras, com alguma contribuição da cor vermelha no caso das amostras de menor concentração em mordente (valores de a^* elevados).

Analisando a variação do parâmetro L^* com a concentração do banho de mordente observa-se que, para o alecrim são obtidos valores mais elevados (cores mais claras) na concentração mais baixa de mordente enquanto para a cochinha isto acontece para a concentração mais elevada. Para ambos os métodos de tingimento, a variação da luminância ocorre da mesma forma para cada corante, sendo obtidos maiores valores de L^* (tons mais claros) na menor concentração de banho de mordente para o alecrim, e na maior concentração de banho para a cochinha. Estes resultados são idênticos aos observados com o mordente de cobre (tabela 12).

Mais uma vez o método MDT (tabela 13 b.) deu origem, em geral, a tons um pouco mais escuros com menores valores de L^* , do que o método M+T (tabela 13 a.).

Ao analisar a variação de crominância das amostras tingidas com cochilhs (figura 22 b)) e comparando os dois métodos de tingimento, pode verificar-se ainda que o método M+T origina tons bastante diferentes nas duas concentrações de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ estudadas, enquanto o método MDT dá origem a amostras com tons bastante idênticos entre si ficando por isso os pontos correspondentes sobrepostos no gráfico.

Em conclusão pode dizer-se que:

- A natureza e concentração do mordente, assim como o modo de tingimento, têm uma forte influência na cor final das fibras de lã.
- As diferentes amostras de lã tingidas com alecrim originam cores idênticas para cada mordente, variando entre os amarelos com o mordente de alumínio, os castanhos com o mordente de cobre e os cinzentos com o mordente de ferro.
- As lãs tingidas com cochinha dão origem a tons de vermelho quando mordentadas com sulfato duplo de alumínio e potássio, vermelho mais escuro ou cinzento quando mordentadas com sulfato de cobre (II) e tons cinzento escuros quando o mordente é o sulfato de ferro (II).
- De uma forma geral o método de tingimento MDT dá origem a tons mais escuros do que o M+T.
- A variação da concentração de mordente influencia de forma diferente, consoante o corante e o tipo de mordente, a tonalidade das fibras de lã obtidas. No caso do corante alecrim o aumento da concentração de mordente leva à produção de tons mais claros quando o mordente é o sal de alumínio, mas obtêm-se tons mais escuros com os mordentes de cobre e ferro. Com a cochinha o aumento da concentração de mordente dá origem a cores mais claras para os três mordentes estudados.

A.2 Estudos de envelhecimento artificial

A fotodegradação dos corantes naturais por acção da luz, que leva à alteração da cor original dos têxteis, é um problema importante com que se deparam os conservadores restauradores de museus de todo o mundo. Como foi referido na secção 1.2.4.1 do capítulo 1, as flavonas apigenina e luteolina, cromóforos principais do alecrim, apresentam menor resistência à fotodegradação do que as antraquinonas, grupo a que pertence o ácido carmínico cromóforo da cochinilha. Esta maior ou menor resistência à fotodegradação, para além de estar relacionada com a própria estrutura química da molécula de corante, é influenciada por outros factores relacionados com o tingimento, de entre os quais se destacam o método de tingimento aplicado (M+T ou MDT) e o tipo de ião metálico do mordente utilizado, podendo este ser mais importante até do que o próprio corante (38).

Nesta parte do trabalho, amostras de lã tingidas com alecrim e cochinilha foram sujeitas a um processo de envelhecimento artificial e foram recolhidas amostras em intervalos de tempo definidos (48, 120, 240, 360, 480, 600, 720, 840 e 960 h). Cada amostra foi analisada por colorimetria, estudando-se a variação dos parâmetros $L^*a^*b^*$ (ΔL^* , Δa^* , Δb^*) em cada intervalo de tempo, calculados segundo a expressão [1] indicada na secção 1.3.1 do capítulo 1, e determinaram-se os valores de ΔE de cada amostra também nos vários intervalos de tempo.

A.2.1 Amostras mordentadas com sulfato duplo de alumínio e potássio

Nas figuras 23 e 24 mostra-se a representação gráfica da variação das coordenadas $L^*a^*b^*$ e do parâmetro ΔE com o tempo de exposição à radiação nos dois métodos de tingimento usados e nas várias concentrações de banho de mordente de $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Nas tabelas II.1 e II.2 do anexo II são apresentadas as coordenadas CIEL $L^*a^*b^*$ e a cor correspondente obtida no programa Photoshop® para as amostras mordentadas com o sal de alumínio e tingidas com alecrim e cochinilha, respectivamente.

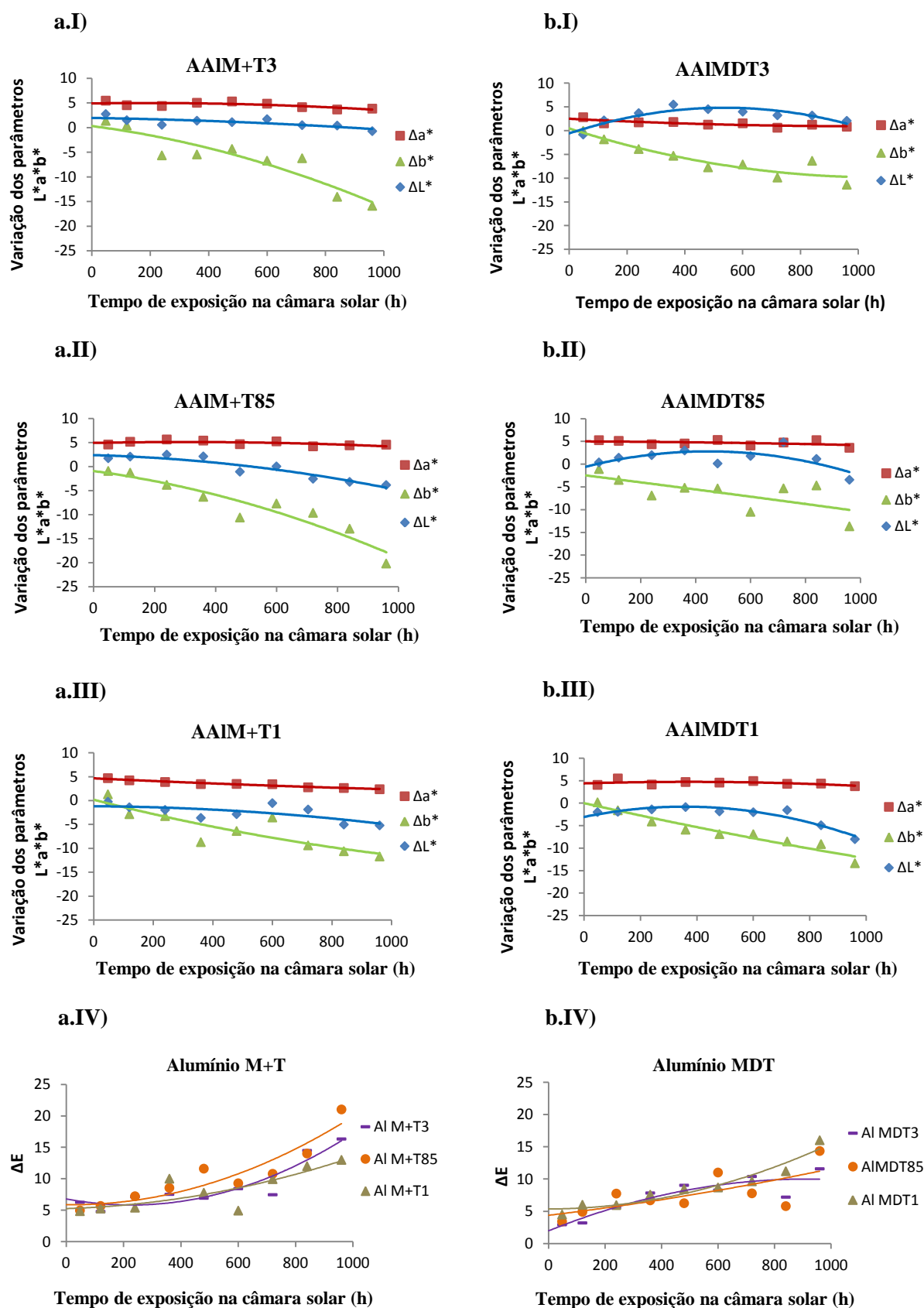


Figura 23: Variação dos parâmetros $L^*a^*b^*$ (I, II, III) e ΔE (IV) com o tempo de exposição na câmara de envelhecimento artificial das amostras tingidas com alecrim mordentadas com $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ nas concentrações 0.0030 mol/dm³ (I), 0.0085 mol/dm³ (II), 0.1000 mol/dm³ (III), pelos métodos de tingimento M+T (a.) e MDT (b.).

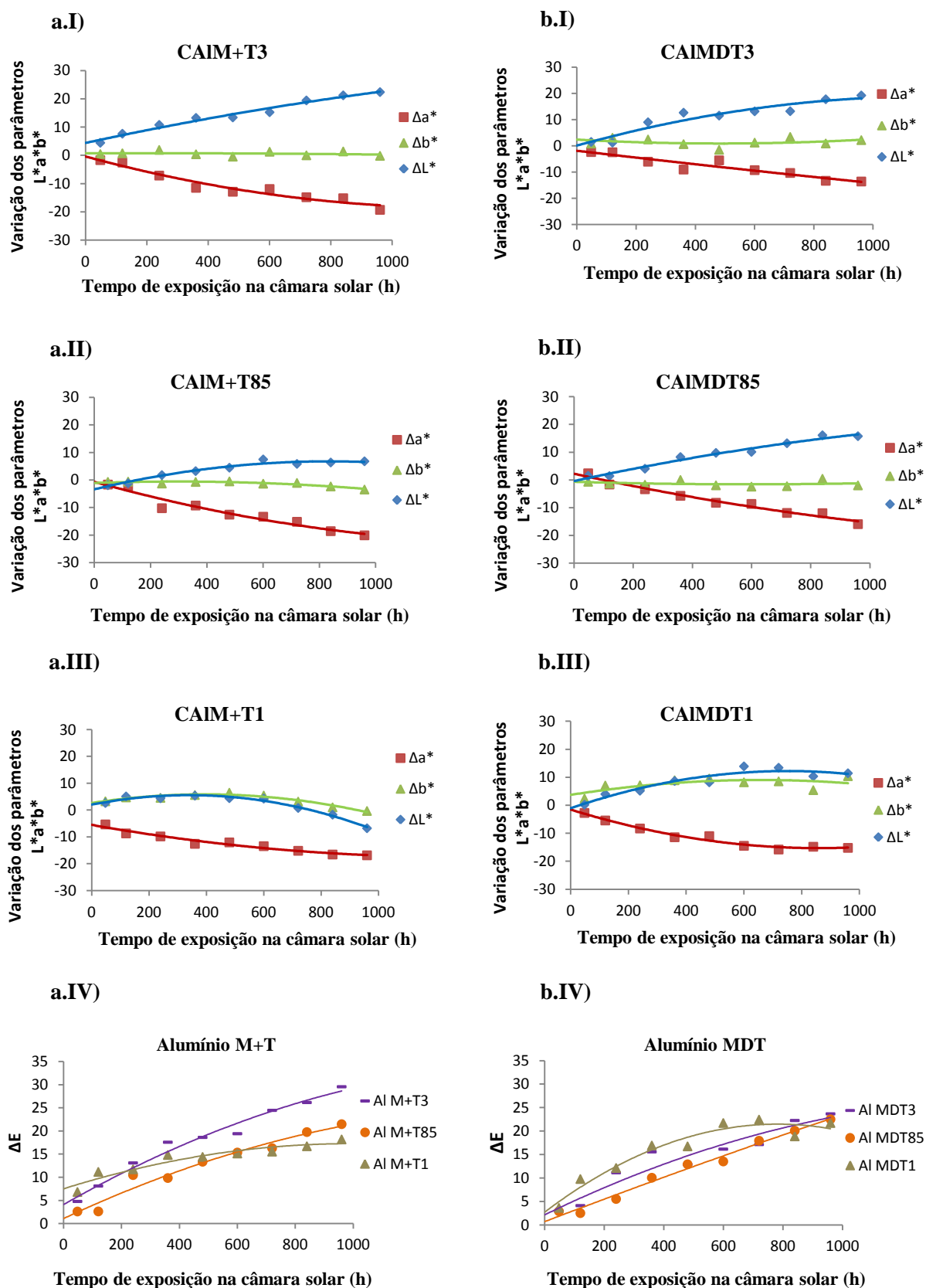


Figura 24: Variação dos parâmetros $L^*a^*b^*$ (I, II, III) e ΔE (IV) com o tempo de exposição na câmara de envelhecimento artificial das amostras tingidas com cochinha mordentadas com $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ nas concentrações 0.0030 mol/dm^3 (I), 0.0085 mol/dm^3 (II), 0.1000 mol/dm^3 (III), pelos métodos de tingimento M+T (a.) e MDT (b.).

Em primeiro lugar, a análise das cores obtidas por Photoshop® das lãs tingidas com alecrim (anexo II, tabela II.1) mostrou que os tons amarelos iniciais vão desvanecendo, tornando-se mais escuros e acinzentados com o passar do tempo. Nas lãs tingidas com cochinha (anexo II, tabela II.2), por outro lado, os tons avermelhados ficam um pouco mais claros ao longo do envelhecimento e apenas nas amostras de maior concentração de mordente (CAIM+T1 e CAIMDT1) é adquirida alguma tonalidade acinzentada. Comparando os dois métodos de tingimento para cada corante, é visível que a cinética de degradação dos compostos é diferente em cada um deles.

A análise da figura 23 permitiu tirar várias conclusões acerca da variação dos parâmetros $L^*a^*b^*$ com o envelhecimento das lãs tingidas com alecrim e mordentadas com o sal de alumínio. Em relação à variação da luminância (ΔL^*) verificou-se que, no geral, diminui lentamente ao longo da exposição na câmara de envelhecimento artificial. Este comportamento é mais evidente nas lãs tingidas pelo método MDT. A variação esperada para este parâmetro seria o seu aumento, já que as cores deviam tornar-se mais claras pela fotodegradação dos cromóforos, no entanto a fotodegradação simultânea das próprias fibras de lã levam ao seu escurecimento para tons acastanhados ou acinzentados (39).

Comparando a variação de cor sofrida pela lã tingida com alecrim segundo os métodos M+T e MDT, traduzida pelos valores de ΔE ao longo do envelhecimento (figura 23 a.IV) e b.IV) respectivamente), pode concluir-se que nas primeiras horas de envelhecimento ΔE varia da mesma forma em ambos os métodos, no entanto aproximadamente a partir das 600h de exposição o método M+T tem uma alteração de cor mais acentuada do que o MDT. O parâmetro b^* é o que mais contribui para esta variação.

Em relação às lãs tingidas com cochinha, cujas variações dos parâmetros $L^*a^*b^*$ se encontram na figura 24, verificaram-se alguns comportamentos diferentes dos observados para o alecrim. ΔL^* aumenta com o envelhecimento das lãs, excepto na amostra CAIM+T1 (figura 24 a.III)) em que diminui. Este aumento é mais acentuado no método MDT do que no M+T, e justifica o facto das cores se tornarem mais claras com o tempo (anexo II, tabela II.2).

Para as lãs tingidas com cochinha ΔE tem, de uma forma geral, maior variação nas amostras tingidas segundo o método M+T (figura 23 a.IV)), variando uniformemente ao longo do tempo em ambos os métodos.

A.2.2 Amostras mordentadas com sulfato de cobre (II)

Nas figuras 25 e 26 mostra-se a representação gráfica da variação das coordenadas $L^*a^*b^*$ e de ΔE com o tempo de exposição à radiação nos dois métodos de tingimento usados e nas várias concentrações de banho de mordente de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

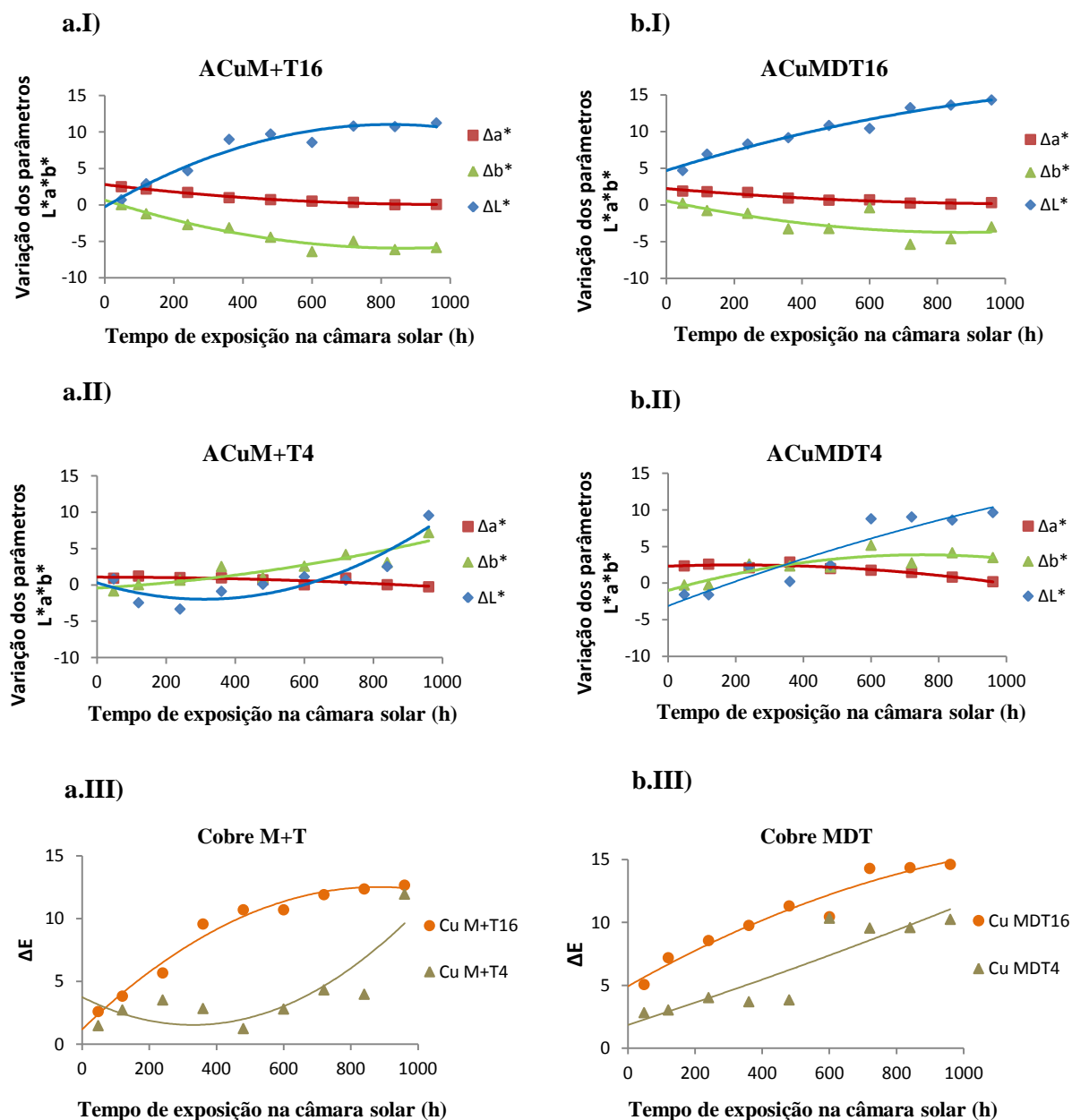


Figura 25: Variação dos parâmetros $L^*a^*b^*$ (I e II) e ΔE (III) com o tempo de exposição na câmara de envelhecimento artificial das amostras tingidas com alecrim mordentadas com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nas concentrações 0.0016 mol/dm^3 (I), 0.0400 mol/dm^3 (II), pelos métodos de tingimento M+T (a.) e MDT (b.).

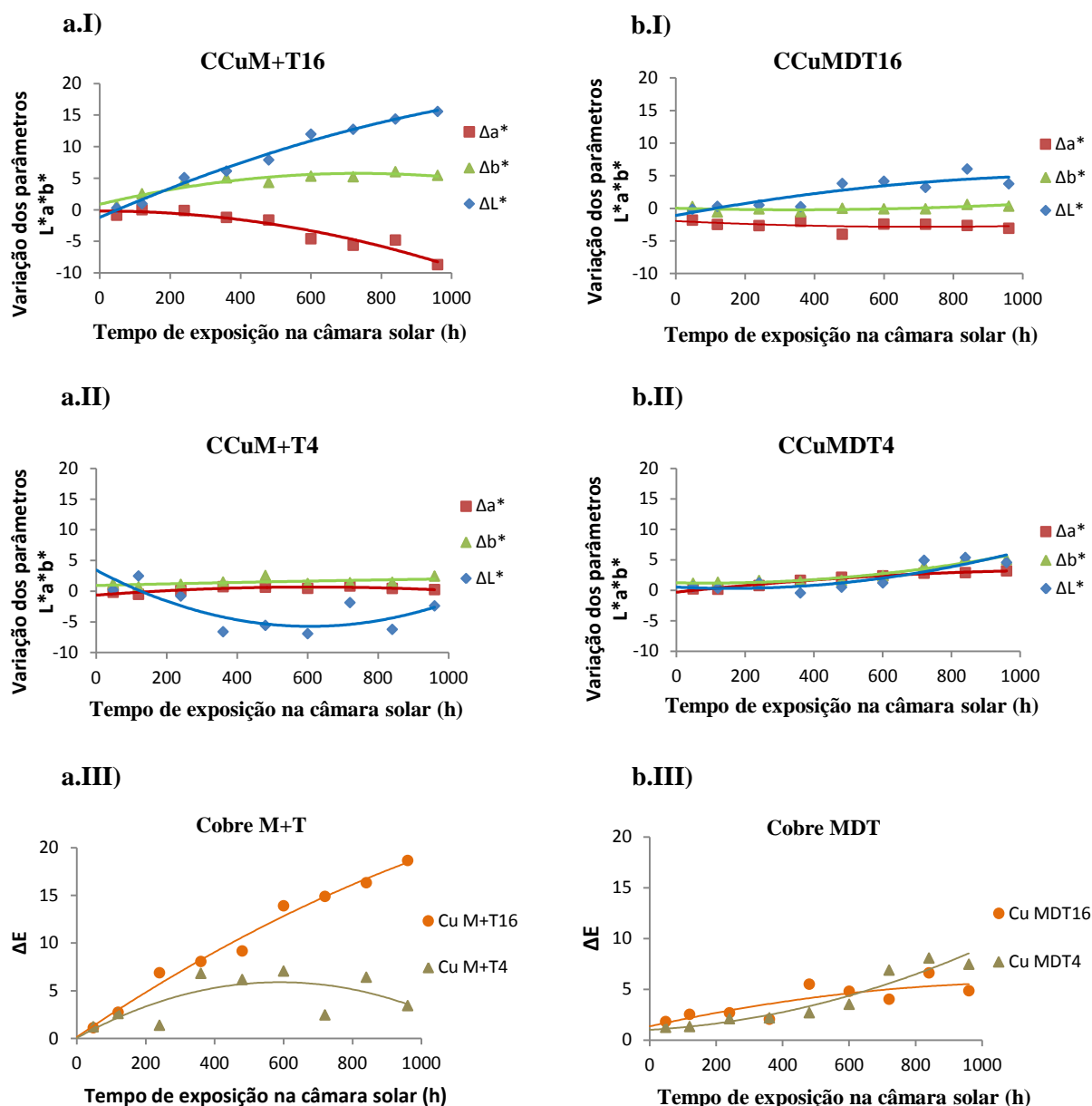


Figura 26: Variação dos parâmetros $L^*a^*b^*$ (I e II) e ΔE (III) com o tempo de exposição na câmara de envelhecimento artificial das amostras tingidas com cochinha mordentadas com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nas concentrações 0.0016 mol/dm^3 (I), 0.0400 mol/dm^3 (II), pelos métodos de tingimento M+T (a.) e MDT (b.).

Na tabela II.3 e II.4 do anexo II são apresentadas as coordenadas CIEL*a*b* e a cor correspondente obtida no programa Photoshop® para as amostras tingidas com alecrim e cochinha, respectivamente, mordentadas com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Ao analisar a variação de cor das amostras (tabelas II.3 e II.4 do anexo II) é possível verificar, mais uma vez, que a cinética de degradação dos compostos é diferente em ambos os métodos de tingimento, no entanto é também dependente da concentração do banho de mordentagem. Para as amostras de menor concentração de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.0016 mol/dm^3),

no método M+T há uma variação mais rápida da cor, enquanto para as amostras de maior concentração (0.0400 mol/dm^3) a degradação dos compostos é mais acentuada no método MDT. Isto acontece com ambos os corantes. As amostras tingidas com alecrim sofrem uma alteração de cor de tons acastanhados para castanhos mais claros, enquanto com a cochinha há uma variação dos tons vermelhos e cinzento escuros para mais os mesmos tons mas mais claros.

Analizando agora a variação da luminância (ΔL^*) nas lãs tingidas com ambos os corantes (figuras 25 e 26) pode observar-se, em geral, um aumento ao longo do envelhecimento das lãs, o que justifica as suas cores cada vez mais claras (tabelas II.3 e II.4 do anexo II). Comparando os métodos M+T e MDT a variação de L^* é bastante semelhante entre os dois.

Analizando a variação do parâmetro E (ΔE) com o envelhecimento verifica-se que o seu comportamento é semelhante nas amostras de lã tingidas com os dois corantes (figura 25 a.III) e b.III) para o alecrim e figura 26 a.III) e b.III) para a cochinha). Para as amostras de menor concentração observa-se que ΔE varia mais rapidamente nas primeiras horas de envelhecimento, tendendo a abrandar esta variação nas últimas horas. Nas amostras de maior concentração em geral a variação inicial é lenta, aumentando depois nas últimas horas de envelhecimento. Ambos os comportamentos são mais acentuados nas lãs tingidas pelo método M+T do que no MDT. Estas conclusões estão de acordo com as variações da cor observadas para estas amostras.

A.2.3 Amostras mordentadas com sulfato de ferro (II)

Nas figuras 27 e 28 mostra-se a representação gráfica da variação das coordenadas $L^*a^*b^*$ e de ΔE com o tempo de exposição à radiação nos dois métodos de tingimento usados e nas várias concentrações de banho de mordente de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Nas tabelas II.5 e II.6 do anexo II são apresentadas as coordenadas $\text{CIEL}^*a^*b^*$ e a cor correspondente obtida no programa Photoshop® para as amostras tingidas com alecrim e cochinha, respectivamente, mordentadas com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

A variação das cores das amostras de lã tingidas com alecrim e cochinha e mordentadas com mordente de ferro (tabelas II.5 e II.6, anexo II, respectivamente) mostraram que ao longo do envelhecimento as cores se tornam mais claras, mantendo as mesmas cores. Comparando as alterações que ocorrem nas lãs tingidas por ambos os métodos de tingimento

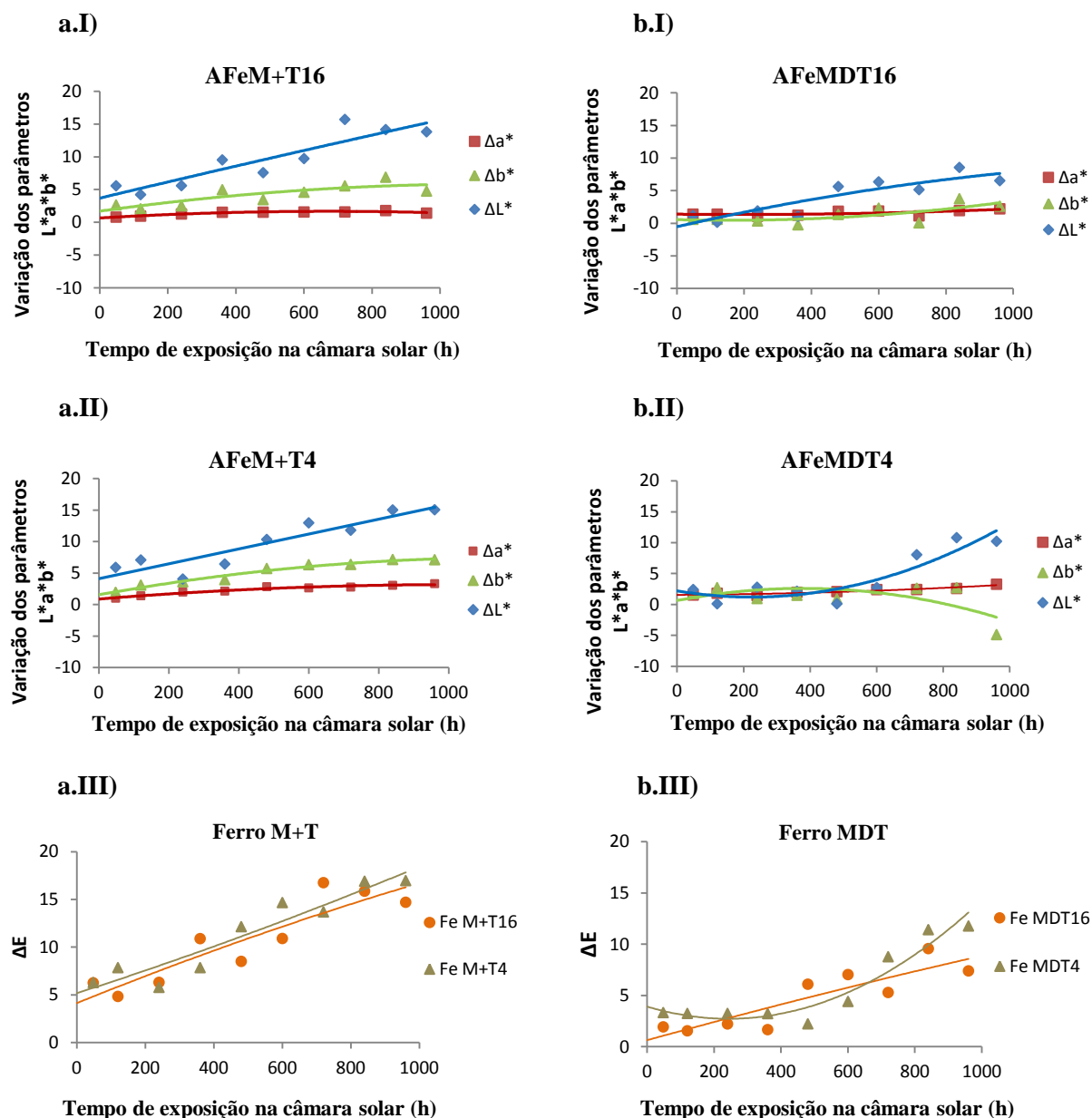


Figura 27: Variação dos parâmetros $L^*a^*b^*$ (I e II) e ΔE (III) com o tempo de exposição na câmara de envelhecimento artificial das amostras tingidas com alecrim mordentadas com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nas concentrações 0.0016 mol/dm^3 (I), 0.0400 mol/dm^3 (II), pelos métodos de tingimento M+T (a.) e MDT (b.).

verifica-se que no método M+T o aclaramento das cores ocorre em menos tempo de exposição do que no MDT, para ambos os corantes e nas duas concentrações de banho de mordente.

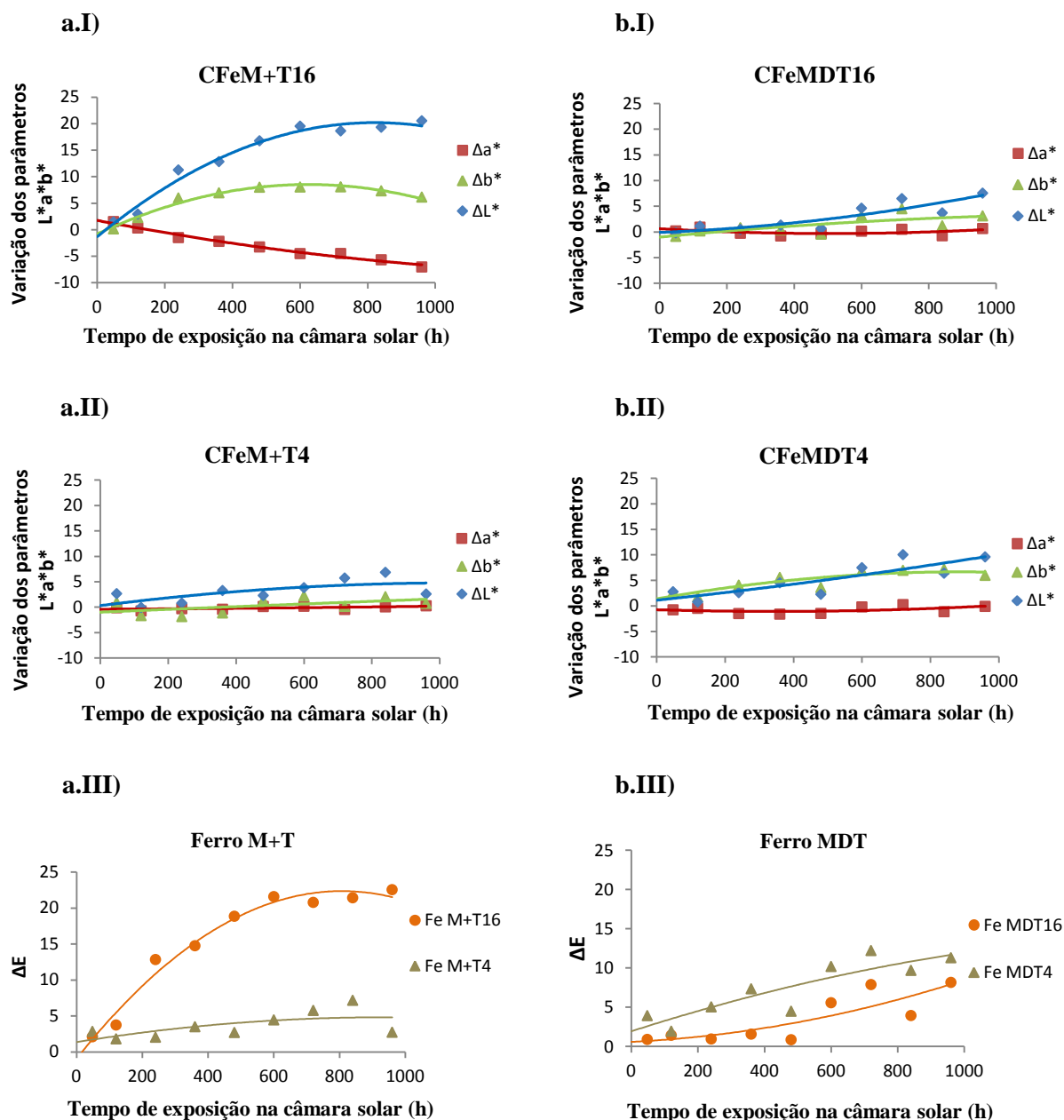


Figura 28: Variação dos parâmetros $L^*a^*b^*$ (I e II) e ΔE (III) com o tempo de exposição na câmara de envelhecimento artificial das amostras tingidas com cochililha mordentadas com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nas concentrações 0.0016 mol/dm^3 (I), 0.0400 mol/dm^3 (II), pelos métodos de tingimento M+T (a.) e MDT (b.).

A análise da variação da luminância, ΔL^* , ao longo de envelhecimento das amostras mostrou que o valor de L^* aumenta com o tempo, embora de uma forma irregular. De acordo com o observado na alteração das cores, esta variação é mais acentuada nas lãs tingidas pelo método M+T, para os dois corantes (figuras 27 e 28 respectivamente para o alecrim e cochililha).

Em relação a ΔE pode observar-se o seu aumento ao longo do tempo mas a forma como varia depende do método de tingimento e também da concentração do mordente. Enquanto no método M+T a tendência é uma variação uniforme ao longo do tempo, excepto na amostra CFeM+T16 (figura 28 a.III)) em que nas primeiras horas de envelhecimento há uma maior alteração dos parâmetros $L^*a^*b^*$ e um abrandamento nas últimas horas, no método MDT a variação das cores das amostras não é uniforme e depende da concentração do mordente. Nas amostras AFeMDT16 e CFeMDT4 (figura 27 b.III) e figura 28 b.III), respectivamente) ΔE varia de forma uniforme com o envelhecimento, enquanto nas amostras AFeMDT4 e CFeMDT16 (figura 27 b.III) e figura 28 b.III), respectivamente) nas primeiras horas de exposição a variação de ΔE é pequena, aumentando a partir das 480 h de exposição. No método M+T esta variação é mais acentuada.

Em conclusão, pode dizer-se que:

- De uma forma geral, ao envelhecerem as lãs tornam-se mais claras, aumentando o valor de L^* , e adquirem alguma tonalidade acinzentada relacionadas com a degradação dos cromóforos e das fibras de lã respectivamente, sendo esta última alteração mais visível nas lãs tingidas com alecrim e mordentadas com o mordente de alumínio.
- Comparando a mudança de cor das amostras tingidas com alecrim, nomeadamente a variação do valor de ΔE , o mordente de alumínio parece ser o que mais acelera a degradação dos compostos, seguido do ferro, e por fim do cobre. As amostras tingidas com cochiril e mordentadas com alumínio foram as que sofreram uma variação de cor mais rápida. Nas lãs mordentadas com cobre ou ferro a degradação dos compostos parece ter uma cinética idêntica.
- A variação dos parâmetros $L^*a^*b^*$ e das cores das amostras são influenciados pelo tipo de metal do mordente usado no tingimento.
- De uma forma geral a variação de ΔE e, consequentemente das cores das amostras, varia de forma diferente com ambos os métodos de tingimento. Em geral, as lãs tingidas pelo método M+T sofrem maior alteração de cor do que as tingidas pelo método MDT, sugerindo a forte influencia do método de tingimento na cinética de degradação dos compostos.

A.3 Análise dos mordentes

A.3.1 Quantificação do alumínio

A quantificação do alumínio nas amostras mordentadas com $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ foi efectuada recorrendo à técnica de ICP-AES. A preparação das amostras para análise foi realizada segundo a descrição apresentada na secção A.3.2.1 do capítulo 2. Os parâmetros relativos às rectas de calibração traçadas para as quantificações são apresentadas no Anexo III, tabela III.1.

Com os dados das curvas de calibração calcularam-se os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) para este analito. Os parâmetros Y_B (sinal do branco) e S_B (erro padrão associado) são obtidos a partir da regressão linear da recta de calibração, e o cálculo do LOD foi efectuado segundo a expressão:

$$\text{LOD} = Y_B + 2S_B \quad [3]$$

O valor de LOQ é definido como o valor mínimo de concentração que permite realizar medições quantitativas com precisão e foi calculado segundo a expressão [4].

$$\text{LOQ} = Y_B + 4S_B \quad [4]$$

Na figura 29 apresentam-se os resultados obtidos para as quantificações de alumínio nas amostras de lã tingidas com alecrim e cochirilha, mordentadas com o mordente de alumínio.

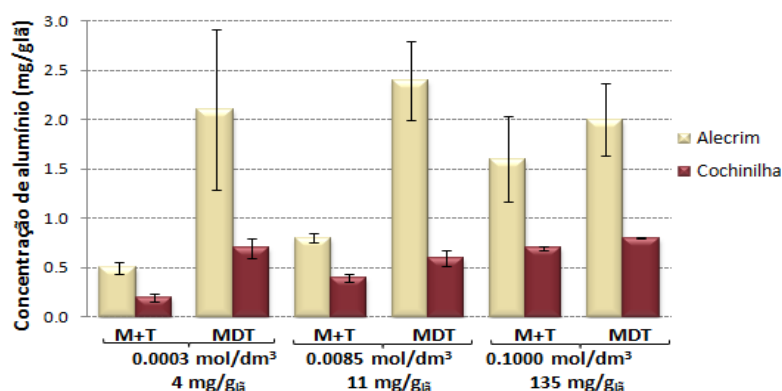


Figura 29: Quantificação do alumínio presente nas amostras de lã mordentadas em diferentes concentrações de $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ e tingidas com alecrim e cochirilha, pelos métodos M+T e MDT.

A análise da figura 29 mostra que as quantidades de ião metálico realmente presentes nas fibras tingidas são bastante inferiores às quantidades utilizadas no banho de mordentagem e, portanto, esperadas (tabela I.1 e I.2 do anexo I). Esta diferença deve-se provavelmente ao facto de que apenas uma pequena quantidade de mordente se liga efectivamente à lã, ficando o restante livre no banho de mordentagem e/ou tingimento.

Comparando os métodos de tingimento pode concluir-se que as fibras tingidas pelo método MDT têm um teor de alumínio sempre superior ao das fibras tingidas pelo método M+T. Esta diferença deve-se provavelmente à forma como acontece a interacção fibra-ião metálico-corante nos dois métodos. No método MDT a ligação do ião metálico à fibra ocorre antes de haver qualquer reacção com a molécula de corante. Apenas depois de mordentada a lã é colocada no banho de corante, dando-se então a reacção que liga a molécula do corante ao ião metálico, formando-se o ião complexo ligado à lã. De outra forma, no método M+T as fibras de lã são colocadas no banho que contém o mordente e o corante em simultâneo, sendo possível que ocorra uma reacção entre ambos que leva à formação de um composto de coordenação em solução, que apenas depois de formado se liga às fibras de lã. Tendo em conta estes aspectos, e considerando que a ligação do ião metálico à fibra de lã é possivelmente mais fácil de ocorrer quando o metal se encontra livre do que quando já se está ligado ao corante no composto de coordenação de maiores dimensões, pode tentar explicar-se esta diferença com possíveis impedimentos estereoquímicos que dificultam a ligação do ião complexo, e portanto do ião metálico, no método M+T originando menores quantidade de metal ligado à lã.

O aumento da concentração do banho de mordente leva ao aumento do teor em alumínio nas fibras, nas amostras de lã tingidas pelo método de tingimento M+T, no entanto este incremento não é proporcional ao aumento da concentração do banho de mordentagem. As lãs tingidas pelo método MDT parecem apresentar teores em alumínio muito próximos entre si, independentemente da concentração do banho de mordente. Os valores do desvio padrão obtidos para estas amostras são bastante elevados, sugerindo que esta lã não se encontra tingida de forma uniforme.

A.3.2 Quantificação do cobre

A quantificação do cobre nas amostras mordentadas com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi efectuada recorrendo à EAA. A preparação das amostras para análise foi realizada segundo a descrição apresentada na secção A.3.2.2 do capítulo 2. Os parâmetros relativos à recta de calibração traçada para as quantificações de cobre estão apresentados no Anexo III, tabelas III.2. Os valores de LOD e LOQ para o método aplicado foram determinados segundo as expressões [3] e [4], tal como se fez para o alumínio.

Na figura 30 apresentam-se os resultados obtidos para as quantificações de cobre nas amostras de lã tingidas com alecrim e cochinha, mordentadas com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e as barras de erro relativas aos valores de desvio padrão da análise de cada amostra. Ao observar o gráfico referido pode verificar-se que, ao contrário do que acontece com o alumínio, a maior parte das amostras de lã tingidas com o método M+T apresentam maior teor em cobre do que as amostras tingidas pelo método MDT, para cada concentração de banho de mordentagem, ocorrendo o inverso apenas para as lãs tingidas com cochinha, com a concentração do banho de mordente de 0.0016 mol/dm^3 . Por outro lado ainda, o aumento da concentração do banho de mordente leva ao aumento do teor em cobre nas fibras, para os dois métodos de tingimento.

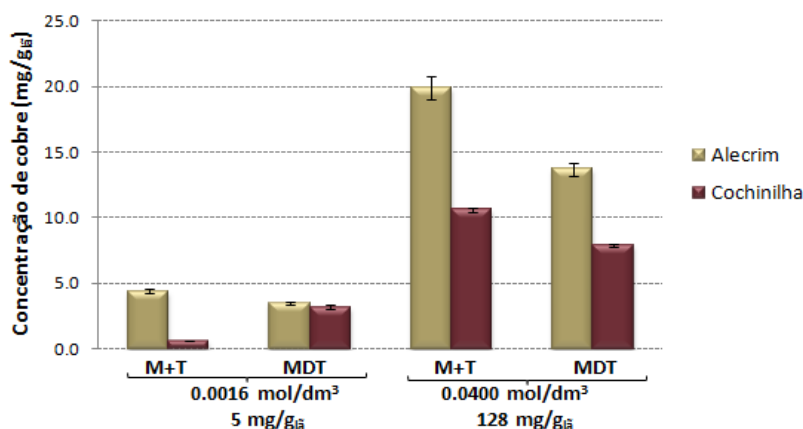


Figura 30: Quantificação do cobre presente nas amostras de lã mordentadas com diferentes concentrações de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e tingidas com alecrim e cochinha pelos métodos M+T e MDT.

As amostras tingidas com alecrim continuam a apresentar maior concentração de cobre do que as lãs tingidas com cochinha.

Comparando os resultados apresentados na figura 29, relativos à quantificação de alumínio nas fibras, com os resultados da figura 30 pode observar-se que as quantidades de cobre presentes nas lãs mordentadas com o sal deste metal são bastante superiores às

quantidades de alumínio. Esta diferença indica que os sais de cobre apresentam um comportamento diferente dos sais de alumínio e têm, possivelmente, mais afinidade para se ligarem às fibras de lã.

A.3.3 Quantificação do ferro

A quantificação do ferro nas amostras mordentadas com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ também foi efectuada por EAA. A preparação das amostras para análise foi realizada segundo a descrição apresentada na secção A.3.2.2 do capítulo 2. Os parâmetros relativos à recta de calibração traçada para as quantificações de ferro estão apresentados no Anexo III, tabelas III.3. Os valores de LOD e LOQ para o método aplicado foram determinados segundo as expressões [3] e [4], tal como se fez para o alumínio e cobre.

O método analítico foi avaliado da mesma forma que o método usado na quantificação de alumínio e de cobre (secções A.3.1 e A.3.2 do capítulo 3, respectivamente).

Analizando a figura 31, onde se podem observar as concentrações em ferro determinada nas amostras em estudo, e comparando com a figura 29, pode verificar-se que as quantidades de ferro nas lãs mordentadas com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ são idênticas às quantidades de alumínio, para concentrações do banho de mordente próximas, o que indica um comportamento semelhante entre ambos os metais.

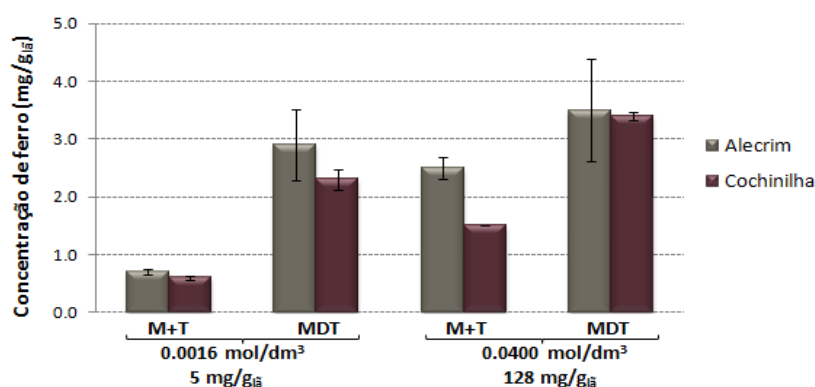


Figura 31: Quantificação do ferro presente nas amostras de lã mordentadas com diferentes concentrações de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e tingidas com alecrim e cochinelha pelos métodos M+T e MDT.

Tal como se observou com o alumínio, as lãs tingidas pelo método MDT apresentam maior teor em ferro do que as lãs tingidas pelo método M+T.

Para este mordente, as amostras tingidas com alecrim apresentam concentrações de ferro idênticas às amostras de cochinilha.

O aumento da concentração do banho de mordente leva, em geral ao aumento do teor em ferro nas fibras

Tendo em conta os resultados obtidos, de uma forma geral pode dizer-se que:

- A natureza química do mordente, a sua concentração no banho de mordentagem e o processo de tingimento influenciam a concentração de ião metálico nas fibras;
- Para concentrações de banhos de mordentagem semelhantes, as fibras mordentadas com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ apresentam concentrações em cobre bastante superiores às observadas para os sais de alumínio e ferro;
- Para a mesma concentração de banho de mordente, as fibras tingidas pelo método MDT apresentam concentrações mais elevadas de ião metálico do que as tingidas pelo método M+T, excepto quando o mordente é o cobre;
- A lã tingida com alecrim apresenta maior concentração de mordentes do que as lãs tingidas com cochinilha sendo esta diferença maior nas lãs mordentadas com os sais de alumínio e cobre.

A.4 Análise dos corantes

A técnica de LC-DAD-ESI-MS foi utilizada, tal como está descrito na secção A.3.3 do capítulo 2, para proceder à identificação dos compostos presentes nos banhos de tingimento de alecrim e cochinilha e nos extractos de lã tingidas com estes corantes.

Por outro lado esta técnica permitiu fazer também o estudo da degradação de alguns compostos de cada corante, ao longo do tempo de exposição na câmara de envelhecimento. Este estudo foi feito por LC-MS recorrendo ao modo SRM para a quantificação do ácido rosmarínico e ácido carmínico e dois dos seus isómeros para o alecrim e cochinilha, respectivamente, nos extractos das várias amostras recolhidas em diferentes tempos de exposição à radiação.

A.4.1 Alecrim

A.4.1.1 Identificação dos compostos presentes no banho de tingimento e no extracto de lã tingida com alecrim

Encontram-se disponíveis na literatura vários estudos acerca do alecrim, nomeadamente sobre as propriedades antioxidantes de vários dos seus compostos, os quais tornam esta planta uma potencial fonte de antioxidantes naturais (14,15,62-65). De entre os compostos descritos, nestes e noutros trabalhos publicados, podem destacar-se vários pertencentes ao grupo dos ácidos fenólicos, flavonóides e diterpenos fenólicos (63).

A figura 32 apresenta os cromatogramas relativos ao banho de tingimento de alecrim e ao extracto de lã tingida com este corante, obtidos pelo método de extracção descrito na secção A.3.3 do capítulo 2. Os compostos foram identificados com base no seu espectro de UV-Vis e de massa em modo negativo, em comparação com dados disponíveis na literatura, e são apresentados na tabela 14.

Os picos **1** e **2** apresentam espectros de UV-Vis muito idênticos entre si, com dois máximos de absorção a cerca de 244 e 324 nm e um ombro a cerca de 299 nm. Este espectro é indicativo de que estes compostos são derivados de um ácido hidroxicinâmico, como o ácido cafeico que apresenta um comprimento de onda máximo de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) a 324 nm e um ombro a 298 nm (66,67). Os espectros de massa dos picos **1** e **2** apresentam o pico do ião molecular $[M-H]^-$ com m/z de 341 e os fragmentos de m/z de 281, 251, 179 e 135. Segundo a literatura, estes compostos podem corresponder a produtos de condensação de duas unidades de ácido cafeico (cuja m/z é 179) (66-68). O fragmento de m/z 281 pode ser derivado da perda de um grupo de ácido acético ($-\text{CH}_3\text{COOH}$), sugerindo que um dos dois substituintes cinamoil ($-\text{CH}=\text{CHCOOH}$) de uma unidade de ácido cafeico não está envolvido na formação da estrutura, e o fragmento de m/z 251 corresponde à perda de um anel 3,4-dihidroxifenil (66). O fragmento de massa 179 é atribuído ao ácido cafeico desprotonado (devido à perda de 162 u.m.a., possivelmente correspondentes à unidade de ácido cafeico desidratado (ácido cafeico- H_2O), por parte do ião molecular) (67). Por sua vez ainda, o fragmento de 135 é originado pela perda de 44 u.m.a. ($-\text{CO}_2$) pela molécula de ácido cafeico. Embora não tenha sido encontrado ácido cafeico livre no banho ou no extracto da lã tingida, a presença deste ácido cinâmico em extractos de alecrim estudados encontra-se descrita na literatura (62,64). A presença destes dois compostos foi detectada no banho de tingimento (figura 32 a)), no entanto, no extracto de lã tingida (figura 32 b)) a quantidade existente é menor, sendo a sua detecção possível apenas pelo detector de massa.

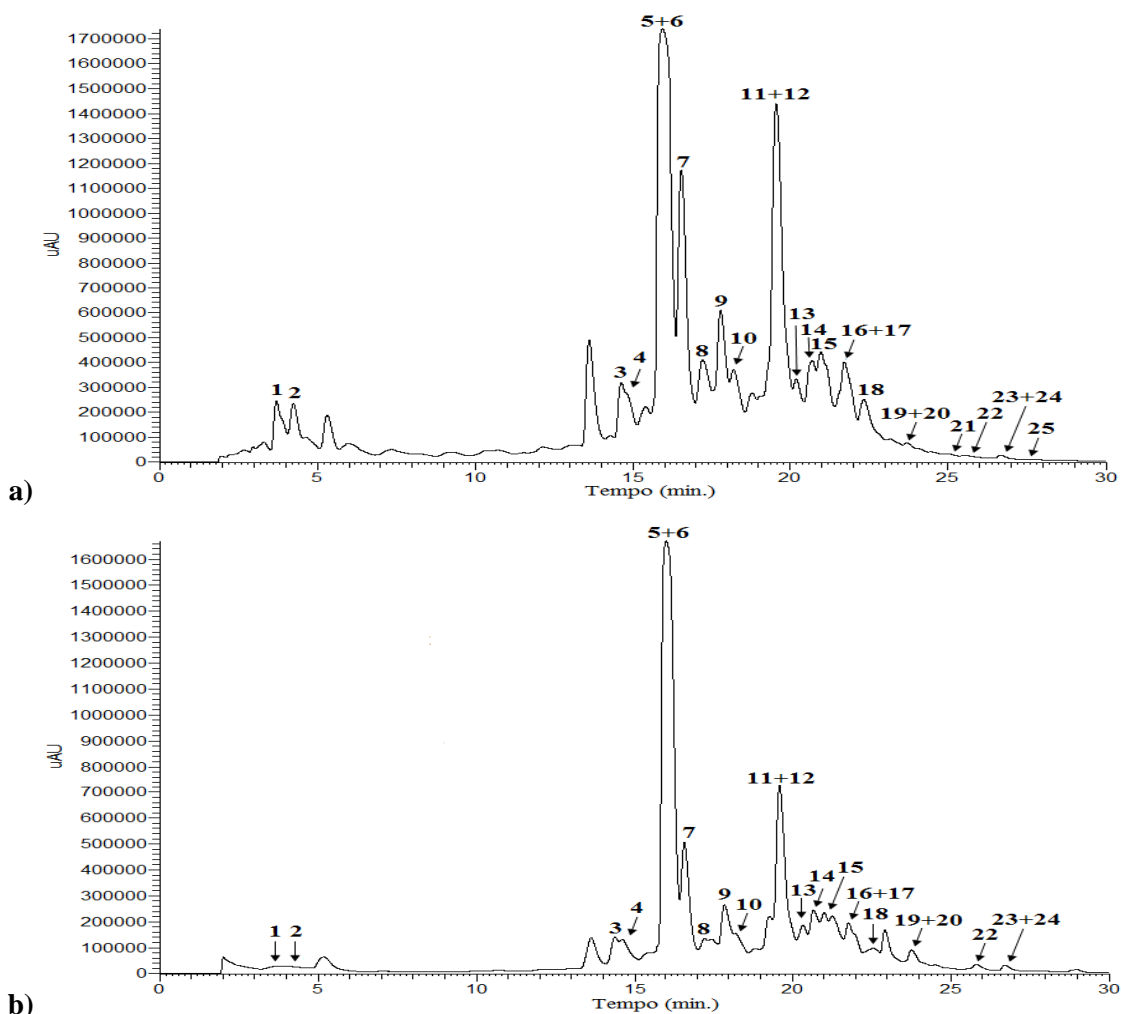


Figura 32: Cromatogramas obtidos para a) banho de tingimento de alecrim e b) extracto de lâ tingida com alecrim. Plot a 360 nm.

O composto **3**, com máximos de absorção no UV-Vis de 238, 281 e 336 nm, apresenta um ião de massa molecular a m/z de 463 que, por perda de 162 u.m.a., correspondentes a uma unidade de glucose, origina um fragmento de m/z 301. Este composto foi identificado como sendo a 6-hidroxiluteolina-7-O-glucósido, cujo espectro de UV-Vis e de massa são concordantes com os obtidos para o pico **3**. A presença deste composto no extracto de alecrim encontra-se descrita em dois estudos publicados na literatura (15,62). Esta flavona foi identificada no banho de tingimento e no extracto de lâ tingida com alecrim, encontrando-se em maior quantidade no primeiro.

Os compostos correspondentes aos picos **4**, **6** e **7** apresentaram espectros de massa com o mesmo ião molecular a m/z 477. Não foi possível determinar o espectro de UV-Vis do pico **6** devido à pequena concentração com que foi encontrado e ao facto de ter o mesmo tempo de retenção (t_R) do composto **5**, presente em maior proporção, no entanto os espectros dos picos **4** e **7** apresentam alguns desvios entre si nos máximos de absorção. Os espectros de

MS² do ião molecular dos três compostos mostraram vários fragmentos com o mesmo valor de m/z , mas com abundâncias relativas um pouco diferentes, o que sugere a existência de semelhanças estruturais entre estes analitos. Relativamente ao pico **4**, ao analisar os compostos do banho e do extracto de lã verificou-se que apresentam um padrão de fragmentação um pouco diferente um do outro, parecendo não corresponder ao mesmo composto. A perda de 162 u.m.a. pelo ião de m/z 477 (atribuída à perda de glucose) origina o ião a m/z 315 e este, por sua vez, pela perda de 15 u.m.a. correspondentes a uma unidade de CH₃, origina o ião de m/z 301. Estes dois últimos fragmentos são característicos da aglicona isorhamnetina (23,69), levando à identificação destes compostos como derivados glicosilados da isorhamnetina. A determinação do tipo e posição de glicosilação tornam-se difíceis de determinar quando se analisa apenas o espectro de MS e MS² de um composto glicosilado. No entanto, segundo Vukics (70), a aplicação de baixa ou média energia de fragmentação a *O*-glicósidos gera o fragmento relativo à aglicona com uma abundância relativa elevada. Nas condições utilizadas na análise destes compostos, em que não foi aplicada energia de fragmentação, o ião relativo à aglicona ([M-H-Glc]⁻ de m/z de 315) é encontrado com elevada abundância relativa, o que leva a crer que estes três compostos são *O*-glicósidos da isorhamnetina. Por outro lado ainda, segundo Vukics (70), a existência do fragmento relativo ao ião [M-H-Glc-2H-CO]⁻, que neste caso tem m/z 285, leva à distinção de 3-*O*-monoglicósidos. Apenas o espectro de MS² do composto **7** mostrou este ião, levando à sua identificação como isorhamnetina-3-*O*-glucósido, de acordo ainda com Püssa (71). Estes compostos foram encontrados no banho de tingimento e no extracto de lã tingida com alecrim.

O composto **5**, com $\lambda_{\text{máx}}$ a 247, 286 e 326 nm, apresentou um ião molecular com m/z de 359. O espectro de MS² deste ião mostrou a presença dos iões de m/z 223 (atribuído à perda de 136 u.m.a.), 197 resultante da clivagem da ligação éster levando à perda de 162 u.m.a., 179 (atribuído ao ácido cafeico), 161 referente à perda de 198 u.m.a. e 133 devido à perda de 226 u.m.a.. Este padrão de fragmentação, assim como o espectro de UV-Vis obtido para este composto, estão de acordo com a literatura para o ácido rosmarínico (15,62,64,72,73), levando à atribuição do composto **5** a este ácido cinâmico. Na figura 33 estão ilustradas as fragmentações propostas para o ácido rosmarínico. Este composto foi identificado no banho e no extracto de lã tingida e é o composto maioritário em ambas as amostras.

Com t_R de 17.19 min, foi detectado o composto **8** com um ião molecular de m/z 549 que, por perda de 162 u.m.a., origina o fragmento de m/z 387. A inexistência de um ião

relativo à aglicona pode dever-se ao facto da análise ter sido efectuada sem energia de fragmentação, pelo que não foi possível determinar a natureza química desta. Assim, poderá apenas dizer-se que este composto deve corresponder a um flavonóide glicosilado.

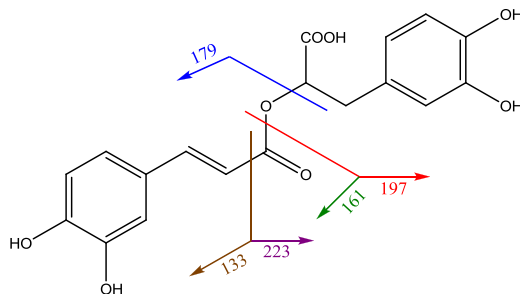


Figura 33: Fragmentações propostas para o ácido rosmarínico.

Os compostos **9**, **11**, **17** e **18** apresentaram espectros de massa com o mesmo ião molecular, a m/z de 461. Para os compostos **9**, **17** e **18**, a perda de um fragmento de 162 u.m.a. (atribuída à unidade de glucose), seguida da perda de 15 u.m.a. (atribuída à unidade de CH_3) origina os iões a m/z 299 e 285. Apenas o composto **9** apresenta ainda um fragmento com m/z 446 também devido à perda de CH_3 pelo ião molecular. Por outro lado, a fragmentação do ião de m/z 461 do **11** origina apenas o ião com m/z 285, pela perda de 176 u.m.a., correspondente à aglicona luteolina, segundo Petroviciu (23). Dois dos compostos já identificados em estudos do alecrim, a homoplantagenina (14,15,62,64) e a luteolina-3'-O- β -glucurónido (74), apresentam espectros de massa e UV-Vis idênticos aos obtidos para os compostos **9**, **17** e **18**, e **11** respectivamente, permitindo atribuir, à partida, o pico **11** à luteolina-3'-O- β -glucurónido. Os três compostos **9**, **17** e **18** apresentam o ião da aglicona a m/z 299, tal como se encontra descrito para a homoplantagenina, e os seus espectros de UV-Vis também são idênticos aos descritos para este composto. Tendo em atenção ainda o t_R da homoplantagenina nos estudos consultados (15,62,64) verificou-se que é próximo do tempo de retenção do ácido rosmarínico (composto **5**), pelo que se atribuiu o pico **9** à homoplantagenina. Os compostos **17** e **18** deverão ter uma estrutura relacionada com a homoplantagenina, mas ainda desconhecida. Os quatro compostos foram identificados no banho e no extracto de lã tingida com alecrim. O composto **11** é também um dos compostos existentes em grande quantidade no banho e na lã podendo ser usado como marcador para a lã tingida com o alecrim.

O composto com t_R de 20.12 min, **13**, apresentou um ião molecular com m/z de 639 e $\lambda_{\text{máx}}$ no espectro de UV-Vis de 241, 282 e 330 nm. O espectro de MS^2 do ião molecular mostrou a perda consecutiva de duas unidades de glucose (162 u.m.a.), originando os iões de

m/z 477 e 315 e este último, por sua vez, perdeu uma unidade de CH_3 , formando-se o ião com m/z de 300. Este padrão de fragmentação é concordante com o descrito para a isorhamnetina-3-O-gentiobiosido, descrita em (70,75). Este composto foi detectado no banho de tingimento e extracto de lã tingida com alecrim.

Os compostos **14**, **15** e **16** têm espectros de UV-Vis idênticos mas os seus espectros de massa apresentam algumas diferenças. Os três compostos têm o ião molecular com m/z de 503, no entanto, o espectro de MS^2 deste ião para cada composto origina iões com o mesmo valor de m/z, mas com diferentes abundâncias relativas, o que sugere a existência de semelhanças estruturais entre os três compostos. A natureza química do açúcar é desconhecida, no entanto é bastante provável que seja uma unidade de pentose (70). A existência do fragmento de m/z 285, pela perda de 218 u.m.a., com elevada abundância relativa, sugere que estes compostos são O-glicósidos da luteolina (70). Para se obter maior informação estrutural sobre estes compostos seria necessário repetir a análise recorrendo a maior energia de fragmentação.

No cromatograma referente ao alecrim foram detectados ainda cinco compostos (**10**, **12**, **19**, **21** e **23**) com o mesmo ião molecular, de m/z 345, e cujos espectros de UV-Vis apresentam $\lambda_{\text{máx}}$ próximos entre si. Três destes compostos, **10**, **21** e **23**, originaram o fragmento com m/z 301 com maior abundância relativa, enquanto os compostos **12** e **19** originaram o fragmento de m/z 283. De acordo com a bibliografia consultada, existem vários compostos diterpénicos com grupos γ - e δ -lactonas, derivados do ácido carnósico (15), identificados em extractos de alecrim e cujos iões moleculares estão de acordo com os compostos detectados (15,62-65,72,76). A distinção entre eles não é clara e dificilmente pode ser conseguida apenas pela análise dos espectros estudados, no entanto, foi feita uma tentativa de identificação destes compostos segundo a sua polaridade e ordem de eluição de acordo com os resultados consultados. Assim, atribuíram-se os picos **10**, **12**, **19**, **21** e **23** ao isorosmanol, rosmanol, epirosmanol, epiisosmanol e metil carnosato, respectivamente, para os quais o fragmento a m/z 301 se deve à perda do grupo lactona (44 u.m.a.) e o de m/z 283 é formado quando o ião de m/z 301 sofre uma perda de água. De entre os cinco compostos apenas o epiisosmanol não foi detectado no extracto de lã enquanto os restantes quatro foram encontrados no banho e no extracto de lã.

O composto **20** foi atribuído à cirsimaritina, uma flavona já descrita em vários estudos de extractos do alecrim (15,62-65). O seu espectro de massa apresentou o ião molecular de m/z 313 que, por perda de uma unidade de CH_3 , origina o fragmento de m/z 298. Não foi possível verificar se o espectro de UV-Vis se encontra de acordo com a bibliografia já que

este composto elui com o mesmo tempo que o composto **19**, existindo este em maior quantidade.

Os compostos **22** e **24** foram identificados como sendo o rosmadial e o carnosol, respectivamente. Estes compostos são diterpenos fenólicos frequentemente detectados em extractos de alecrim (15,62,63,65). Os seus iões moleculares de m/z de 343 e 329, respectivamente, originam os fragmentos de m/z 299 e 285, devido à perda do grupo lactona (44 u.m.a.).

O composto **25** foi detectado apenas no banho de tingimento em pequena quantidade, pelo que não foi possível determinar o seu espectro de absorção UV-Vis. No espectro de massa do banho foi detectado com um ião molecular de 331 e um fragmento a m/z 287, atribuído à perda de ácido fórmico (44 u.m.a.) sendo identificado como ácido carnósico, composto já identificado no alecrim (15,62,63,65,76).

Tabela 14: Identificação por LC-DAD e LC-ESI-MS dos picos dos cromatogramas do banho de tingimento e do extracto de lã tingida com alecrim (*Rosmarinus officinalis*).

Pico cromatográfico	t _R (min)	LC-DAD λ _{máx} (nm)	LC-ESI-MS (-) m/z	LC-ESI-MS ² (-) m/z (abundância relativa)	Composto
1	Banho de tingimento	3.71	244, 299sh, 324	341 [M-H] ⁻	Aducto de ácido cafeico
	Extracto de lã	3.55	–	341 [M-H] ⁻	
2	Banho de tingimento	4.24	245, 300sh, 325	341 [M-H] ⁻	Aducto de ácido cafeico
	Extracto de lã	4.11	–	341 [M-H] ⁻	
3	Banho de tingimento	14.62	238, 281, 336	463 [M-H] ⁻	6-Hidroxiluteolina-7-O-glucósido
	Extracto de lã	14.37	240, 283, 336	463 [M-H] ⁻	
4	Banho de tingimento	14.84	238, 281, 329	477 [M-H] ⁻	Isorhamnetina-O-glucósido
	Extracto de lã	14.67	238, 282, 330	477 [M-H] ⁻	

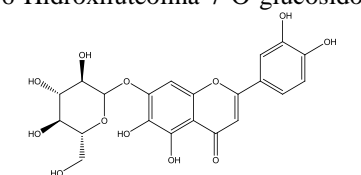


Tabela 14: Continuação

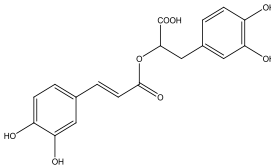
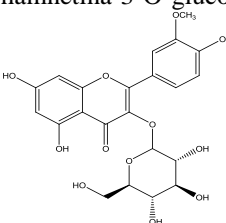
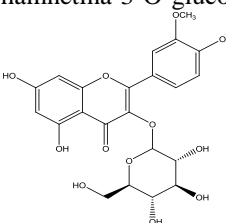
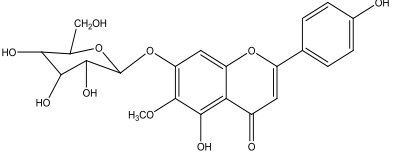
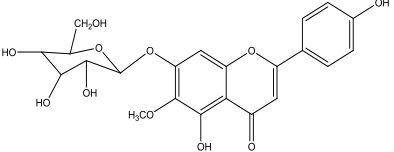
Pico cromatográfico	t _R (min)	LC-DAD λ _{máx} (nm)	LC-ESI-MS (-) m/z	LC-ESI-MS ² (-) m/z (abundância relativa)	Composto
5	Banho de tingimento	15.92	247, 286, 326	359 [M-H] ⁻	Ácido rosmarínico 
	Extracto de lã	16.01	244, 290, 329	359 [M-H] ⁻	
6	Banho de tingimento	15.92	–	477 [M-H] ⁻	Isorhamnetina-O-glucósido 
	Extracto de lã	16.01	–	477 [M-H] ⁻	
7	Banho de tingimento	16.56	257sh, 271, 339	477 [M-H] ⁻	Isorhamnetina-3-O-glucósido 
	Extracto de lã	16.60	256sh, 274, 341	477 [M-H] ⁻	
8	Banho de tingimento	17.19	240, 283, 328	549 [M-H] ⁻	Composto não identificado 
	Extracto de lã	17.21	244, 285, 330	549 [M-H] ⁻	
9	Banho de tingimento	17.80	239, 276, 330	461 [M-H] ⁻	Homoplantagenina 
	Extracto de lã	17.87	239, 277, 331	461 [M-H] ⁻	

Tabela 14: Continuação

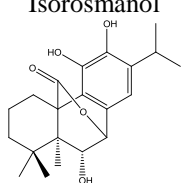
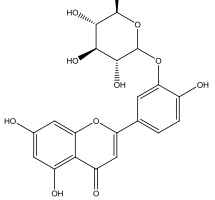
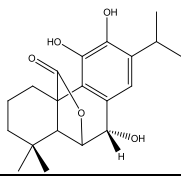
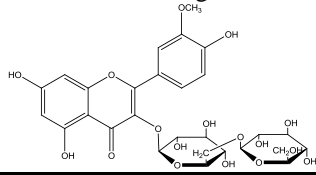
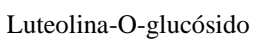
Pico cromatográfico	t _R (min)	LC-DAD λ _{máx} (nm)	LC-ESI-MS (-) m/z	LC-ESI-MS ² (-) m/z (abundância relativa)	Composto
10	Banho de tingimento	18.23	240, 282, 330	345 [M-H] ⁻	Isorosmanol 
	Extracto de lã	18.35	245, 284, 331	345 [M-H] ⁻	
11	Banho de tingimento	19.57	245, 270, 338	461 [M-H] ⁻	Luteolina-3'-O-β-glucurônido 
	Extracto de lã	19.61	242, 270, 339	461 [M-H] ⁻	
12	Banho de tingimento	19.57	245, 289, 338	345 [M-H] ⁻	Rosmanol 
	Extracto de lã	19.61	242, 288, 339	345 [M-H] ⁻	
13	Banho de tingimento	20.12	241, 282, 330	639 [M-H] ⁻	Isorhamnetina-3-O-gentiobiosido 
	Extracto de lã	20.24	244, 284, 331	639 [M-H] ⁻	
14	Banho de tingimento	20.68	242, 271, 332	503 [M-H] ⁻	Luteolina-O-glucósido 
	Extracto de lã	20.67	242, 271, 335	503 [M-H] ⁻	

Tabela 14: Continuação

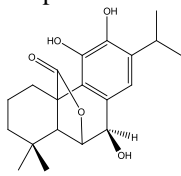
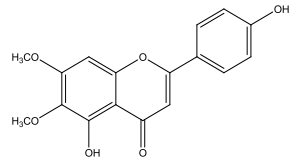
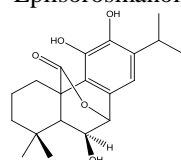
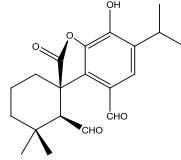
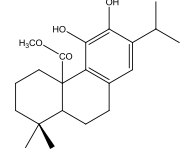
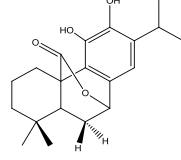
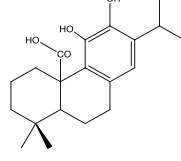
Pico cromatográfico	t _R (min)	LC-DAD λ _{máx} (nm)	LC-ESI-MS (-) m/z	LC-ESI-MS ² (-) m/z (abundância relativa)	Composto
15	Banho de tingimento	21.00	242, 271, 333	503 [M-H] ⁻	Luteolina-O-glucósido
	Extracto de lã	21.00	247, 270, 337	503 [M-H] ⁻	
16	Banho de tingimento	21.72	243, 272, 332	503 [M-H] ⁻	Luteolina-O-glucósido
	Extracto de lã	21.78	248, 270, 334	503 [M-H] ⁻	
17	Banho de tingimento	21.72	243, 272, 332	461 [M-H] ⁻	Composto relacionado com a homoplantagenina
	Extracto de lã	21.78	248, 270, 334	461 [M-H] ⁻	
18	Banho de tingimento	22.34	244, 277, 331	461 [M-H] ⁻	Composto relacionado com a homoplantagenina
	Extracto de lã	22.48	253, 272, 333	461 [M-H] ⁻	
19	Banho de tingimento	23.75	249, 287, 329	345 [M-H] ⁻	Epirosmanol 
	Extracto de lã	23.77	242, 284, 333	345 [M-H] ⁻	
20	Banho de tingimento	23.75	249, 287, 329	313 [M-H] ⁻	Cirsimaritina 
	Extracto de lã	23.77	242, 284, 333	313 [M-H] ⁻	

Tabela 14: Continuação

Pico cromatográfico	t _R (min)	LC-DAD λ _{máx} (nm)	LC-ESI-MS (-) m/z	LC-ESI-MS ² (-) m/z (abundância relativa)	Composto
21	Banho de tingimento	25.09	248, 280, 329	345 [M-H] ⁻	<div>Epiisorosmanol</div> 
	Extracto de lã	—	—	—	
22	Banho de tingimento	25.73	249	343 [M-H] ⁻	<div>Rosmadial</div> 
	Extracto de lã	25.79	249, 299	343 [M-H] ⁻	
23	Banho de tingimento	26.59	247, 283, 326sh	345 [M-H] ⁻	<div>Metil Carnosato</div> 
	Extracto de lã	26.54	244, 285, 318sh	345 [M-H] ⁻	
24	Banho de tingimento	26.59	247, 283, 326sh	329 [M-H] ⁻	<div>Carnosol</div> 
	Extracto de lã	26.54	244, 285, 318sh	329 [M-H] ⁻	
25	Banho de tingimento	27.58	—	331 [M-H] ⁻	<div>Ácido carnósico</div> 
	Extracto de lã	—	—	331 [M-H] ⁻	

A.4.1.2 Análise da degradação do ácido rosmarínico na lã tingida com alecrim

Nesta parte do trabalho foi realizado o estudo da quantificação do composto maioritário nas lãs tingidas com alecrim, o ácido rosmarínico. Para tal, determinou-se a área relativa a este composto, através do modo SRM para a transição 359→161, em todas as amostras de lã tingidas com alecrim não expostas à radiação (0 h) e nas mesmas amostras expostas à radiação na câmara de envelhecimento durante 120, 480 e 960 h.

Deste modo analisou-se a taxa de degradação do ácido rosmarínico e a forma como esta pode afectar a sua detecção em lãs históricas tingidas com alecrim.

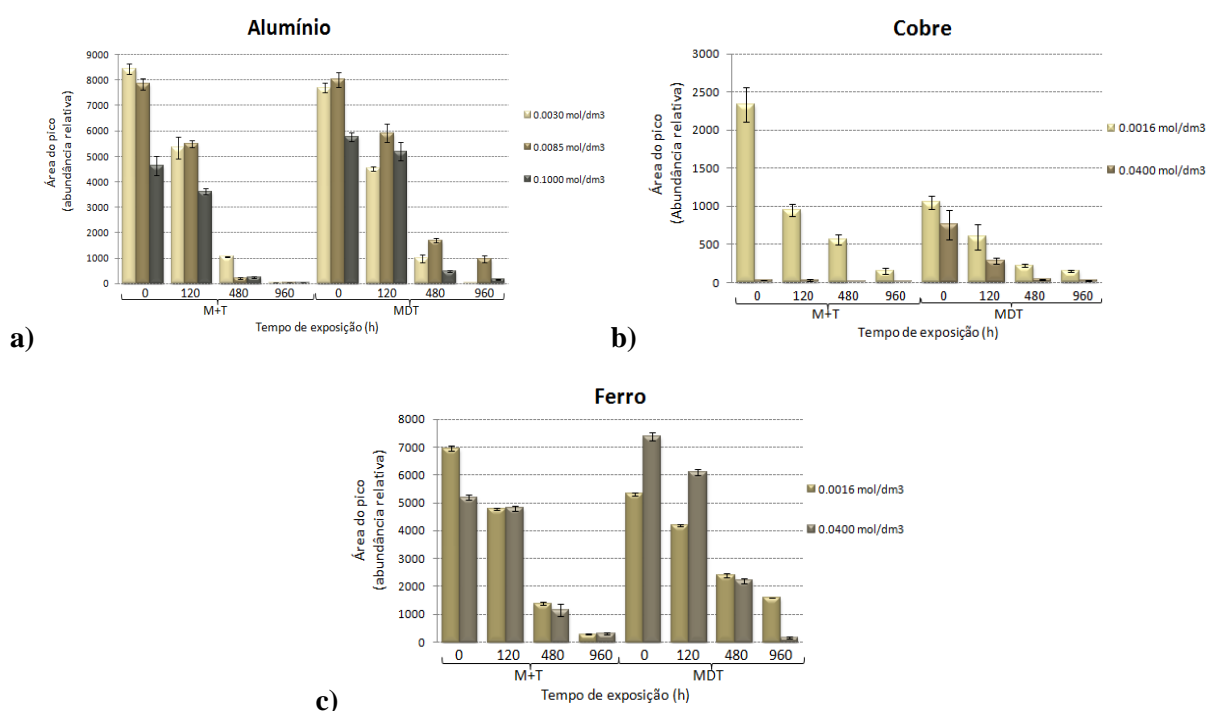


Figura 34: Área do pico do ácido rosmarínico determinada nas amostras de lã tingidas com alecrim e mordentadas com a) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ b) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e c) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nos vários tempos de envelhecimento estudados.

Na figura 34 são apresentadas as áreas normalizadas do pico do ácido rosmarínico nas várias amostras e nos vários tempos de exposição. Não foi possível obter resultados para as amostras mordentadas com cobre na concentração 0.0400 mol/dm^3 pelo método M+T (figura 34 b)). O sinal obtido pelo espectrómetro de massa para esta amostra, independentemente do tempo de exposição, foi muito baixo, estando abaixo do limite de quantificação.

Através da análise da figura 34, para as amostras não expostas à radiação (0 h) é possível verificar que as amostras mordentadas com sais de alumínio e ferro (figura 34 a) e c)) apresentam quantidades relativas de ácido rosmarínico próximas entre si e comparativamente

superiores às quantidades presentes nas amostras mordentadas com cobre (figura 34 b)). Estes resultados são contrários ao verificado para as quantidades do catião cobre presentes nas fibras tingidas (figura 30), que apresentaram quantidades deste metal muito superiores às quantidades determinadas para os iões de alumínio e ferro nas lãs mordentadas com sais destes metais (figuras 29 e 31, respectivamente). Isto pode significar que provavelmente a afinidade do cobre para se ligar ao ácido rosmarínico é menor que a dos outros metais.

Em termos da influência da concentração do mordente na quantidade do marcador presente na lã não envelhecida, pode observar-se que, em geral, o aumento da concentração do banho de mordente leva à diminuição da quantidade de ácido rosmarínico, para ambos os métodos de tingimento e para os três mordentes, com excepção das amostras mordentadas com o sal de ferro pelo método MDT, em que ocorre o contrário.

Analisando, por outro lado, a influência do método de tingimento, este pareceu estar dependente da concentração do banho. Tanto para as lãs mordentadas com o sal de ferro (figura 34 c)) como de alumínio (figura 34 a)) observou-se que, na concentração mais baixa de cada mordente, o método M+T originou lãs com maior concentração de ácido rosmarínico, no entanto, com o aumento da concentração do banho, o método MDT passou a produzir lãs com maior quantidade do marcador.

Relativamente ao envelhecimento das lãs tingidas com alecrim e às quantidades de ácido rosmarínico existentes nas fibras ao longo dos tempos de exposição pode observar-se que ocorreu uma diminuição da quantidade deste marcador ao longo do tempo e que esta diminuição não é uniforme, estando ainda dependente do mordente utilizado. No caso do alumínio e do ferro (figura 34 a) e c)) verificou-se que a degradação do ácido rosmarínico ocorre rapidamente até às 480 h de exposição e, a partir deste tempo é bastante mais lenta. Para as amostras mordentadas com cobre (figura 34 b)) a diminuição da quantidade de ácido rosmarínico parece ser rápida até às 120 h de exposição, e mais lenta a partir deste tempo.

Analisando a influência do tipo de mordente na taxa de degradação do ácido rosmarínico, esta pareceu ser maior nas lãs mordentadas com alumínio uma vez que ao final das 960 h de exposição as respectivas amostras têm menor quantidade de marcador, em relação à quantidade inicial, do que as amostras mordentadas com os restantes metais. As lãs mordentadas com ferro são as que apresentam menor taxa de degradação.

Estudando ainda a influência do método de mordentagem na taxa de degradação concluiu-se que nas lãs mordentadas pelo método M+T a degradação do ácido rosmarínico ocorreu mais rapidamente do que nas lãs mordentadas pelo método MDT, para os três mordentes.

A.4.2 Cochinilha

A.4.2.1 Identificação dos compostos presentes no banho de tingimento e no extracto de lã tingida com cochinilha

A cochinilha foi um dos corantes naturais mais utilizados ao longo da história como fonte de corante vermelho (4,10). O seu cromóforo característico é o ácido carmínico, pertencente ao grupo das antraquinonas sendo, por isso, um composto bastante resistente à degradação por acção da luz (11). A utilização deste corante em amostras históricas está documentada em vários artigos (77-81). No entanto, não foi encontrado qualquer estudo de fotodegradação do ácido carmínico em câmaras de envelhecimento artificial.

Na figura 35 apresentam-se os cromatogramas relativos ao banho de tingimento de cochinilha e ao extracto de lã tingida com este corante, obtido pelo método descrito na secção A.3.3 do capítulo 2. Os compostos foram identificados com base no seu espectro de UV-Vis e de massa, em comparação com dados disponíveis na literatura, e são apresentados na tabela 15.

Os compostos **2**, **4** e **5** foram detectados com o mesmo ião molecular, de m/z 491, e os seus espectros de UV-Vis são também muito idênticos. No extracto de cochinilha e de lã tingida com este corante encontram-se descritos três compostos que apresentam este mesmo ião: o ácido carmínico e dois isómeros, designados de dcIV e dcVII (79,82). O composto **2** foi atribuído ao ácido carmínico, maioritário no banho e extracto de lã tingida, enquanto os compostos **4** e **5** foram atribuídos aos isómeros dcIV e dcVII, respectivamente. A fragmentação do ião molecular dos três compostos ocorreu de igual forma, originando os mesmos fragmentos com abundâncias relativas próximas. No espectro de MS^2 foram detectados o ião de m/z 447, devido à descarboxilação de um grupo de ácido carboxílico (44 u.m.a.), e os iões de m/z 357 e 327, pela perda de 90 e 120 u.m.a. respectivamente, característicos da quebra de uma unidade de açúcar (82). Na figura 36 estão ilustradas as fragmentações sofridas pelo ácido carmínico e seus isómeros. A estrutura dos dois isómeros é desconhecida, no entanto, o facto da fragmentação destes ocorrer de forma muito idêntica ao ácido carmínico leva a crer que a sua estrutura difere apenas na estereoquímica do resíduo de açúcar. Estes compostos foram identificados no banho e no extracto de lã tingida (figura 35), sendo maioritários em ambas as amostras e são, por este motivo, os marcadores principais do tingimento de fibras de lã com cochinilha (4).

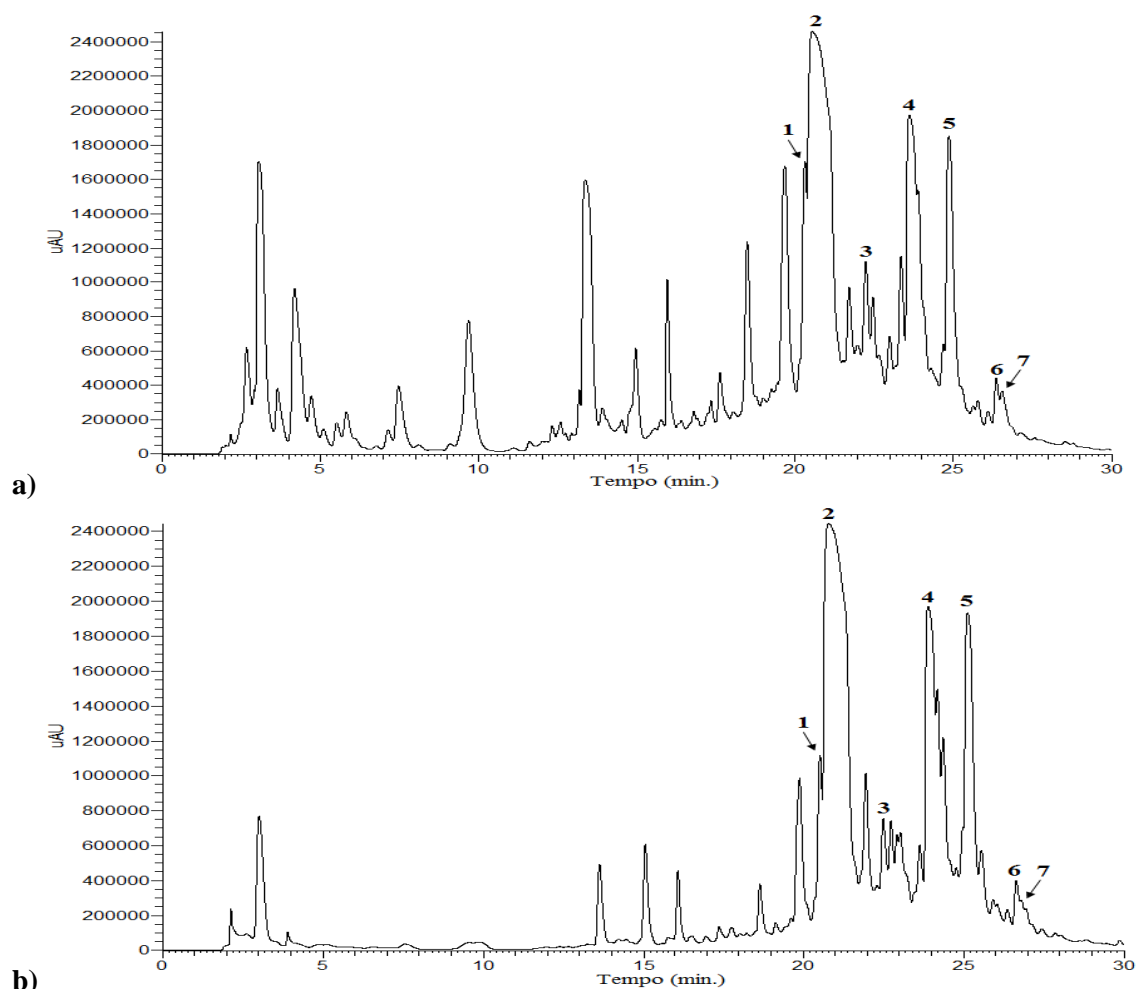


Figura 35: Cromatogramas obtidos para a) banho de tingimento de cochonilha e b) extracto de lâ tingida com cochonilha. Plot a 280 nm.

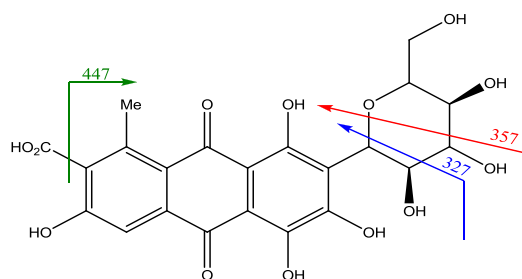


Figura 36: Fragmentações propostas para o ácido carmínico e isómeros dcIV e dcVII.

Os compostos **1** e **3** apresentaram espectros de massa com o mesmo ião molecular de m/z 475 e espectros de UV-Vis idênticos, embora o composto **3** tenha o máximo de absorção entre 400 e 500 nm de menor c.d.o. do que o composto **1**. Os espectros de MS^2 dos dois compostos mostraram iões com o mesmo valor de m/z , no entanto com intensidades relativas diferentes, sugerindo a existência de semelhanças estruturais entre eles. Na literatura consultada encontra-se descrita a presença de apenas um composto, designado dc II, com m/z de 475 no extracto de lâ tingida com cochonilha, o qual apresenta fragmentação idêntica ao

ácido carmínico, ou seja, com perda dos mesmos fragmentos. Assim como descrito para o composto **2**, os compostos **1** e **3** mostraram a ocorrência de descarboxilação originando o íon de m/z 431, por perda de 44 u.m.a., e a perda de 90 e 120 u.m.a. dando os íons de m/z 385 e 355, que indicam a presença de uma unidade de açúcar (82). Como sugerido por Peggie *et al* (82), a estrutura do composto **1**, cujo $\lambda_{\text{máx}}$ é idêntico ao do ácido carmínico, pode estar relacionada com o ácido flavoquermésico substituído na posição 2 por uma unidade de hexose e correspondendo por isso ao composto dcII descrito. O composto **3** terá uma estrutura idêntica a este, mas com a unidade de açúcar ligada noutra posição.

Os compostos **6** e **7** foram identificados como ácido flavoquermésico e ácido quermésico, respectivamente. São também pertencentes ao grupo das antraquinonas e a sua presença está descrita em lã tingida com cochinilha (79,82,83). Os seus íons moleculares de m/z 313 e 329, respectivamente, originaram os fragmentos de m/z 269 e 285, respectivamente, devido à descarboxilação do composto inicial.

Tabela 15: Identificação por LC-DAD e LC-ESI-MS dos picos dos cromatogramas do banho de tingimento e do extracto de lã tingida com cochinilha (*Dactilopius coccus* Costa).

Pico cromatográfico	t _R (min)	LC-DAD λ _{máx} (nm)	LC-ESI-MS (-) m/z	LC-ESI-MS ² (-) m/z (abundância relativa)	Composto
1	Banho de tingimento	20.33	247, 279, 491	475 [M-H] ⁻	Composto relacionado com o ácido flavoquermésico (dcII)
	Extracto de lã	20.53	248, 278, 499	475 [M-H] ⁻	
2	Banho de tingimento	20.56	241, 276, 494	491 [M-H] ⁻	Ácido Carmínico
	Extracto de lã	20.76	241, 275, 494	491 [M-H] ⁻	
3	Banho de tingimento	22.23	250, 277, 438	475 [M-H] ⁻	Composto relacionado com o ácido flavoquermésico
	Extracto de lã	22.53	250, 279, 426	475 [M-H] ⁻	
4	Banho de tingimento	23.62	234, 277, 493	491 [M-H] ⁻	Isómero do ácido carmínico (dcIV)
	Extracto de lã	23.90	243, 277, 492	491 [M-H] ⁻	
5	Banho de tingimento	24.87	243, 277, 490	491 [M-H] ⁻	Isómero do ácido carmínico (dcVII)
	Extracto de lã	25.13	242, 277, 49	491 [M-H] ⁻	

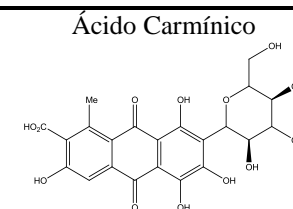
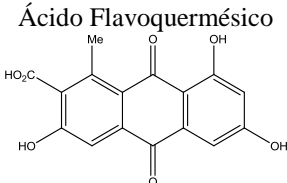
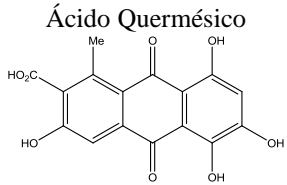


Tabela 15: Continuação

Pico cromatográfico	t _R (min)	LC-DAD λ _{máx} (nm)	LC-ESI-MS (-) m/z	LC-ESI-MS ² (-) m/z (abundância relativa)	Composto
6	Banho de tingimento	26.36	282	269 [M-H-CO ₂] ⁻ (100)	<p>Ácido Flavoquermésico</p> 
	Extracto de lã	25.65	281		
7	Banho de tingimento	26.54	329 [M-H] ⁻	285 [M-H-CO ₂] ⁻ (100)	<p>Ácido Quermésico</p> 
	Extracto de lã	26.80	329 [M-H] ⁻		

A.4.2.2 Análise da degradação do ácido carmínico e isómeros dcIV e dcVII na lã tingida com cochinilha

Tal como na secção A.5.1.2 do capítulo 3, nesta parte do trabalho foi realizado o estudo da quantificação dos marcadores de lã tingida com cochinilha, o ácido carmínico e os seus isómeros dcIV e dcVII. Determinaram-se as respectivas áreas através do modo SRM para a transição 491→477, em todas as amostras tingidas com este corante não expostas à radiação (0 h) e nas mesmas amostras expostas à radiação na câmara de envelhecimento durante 120, 480 e 960 h. A reprodutibilidade do método de extracção e do método de análise foram analisadas fazendo duas extracções de cada amostra e analisando três vezes cada uma destas extracções, tal como se fez para alecrim, e determinaram-se os valores médios e os respectivos valores de desvio padrão.

Nas figuras 37, 38 e 39 são apresentadas as áreas normalizadas dos picos do ácido carmínico e dos isómeros dcIV e dcVI determinadas nas várias amostras mordentadas com $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, respectivamente, nos diferentes tempos de exposição à radiação com as barras de erro relativas aos valores de desvio padrão.

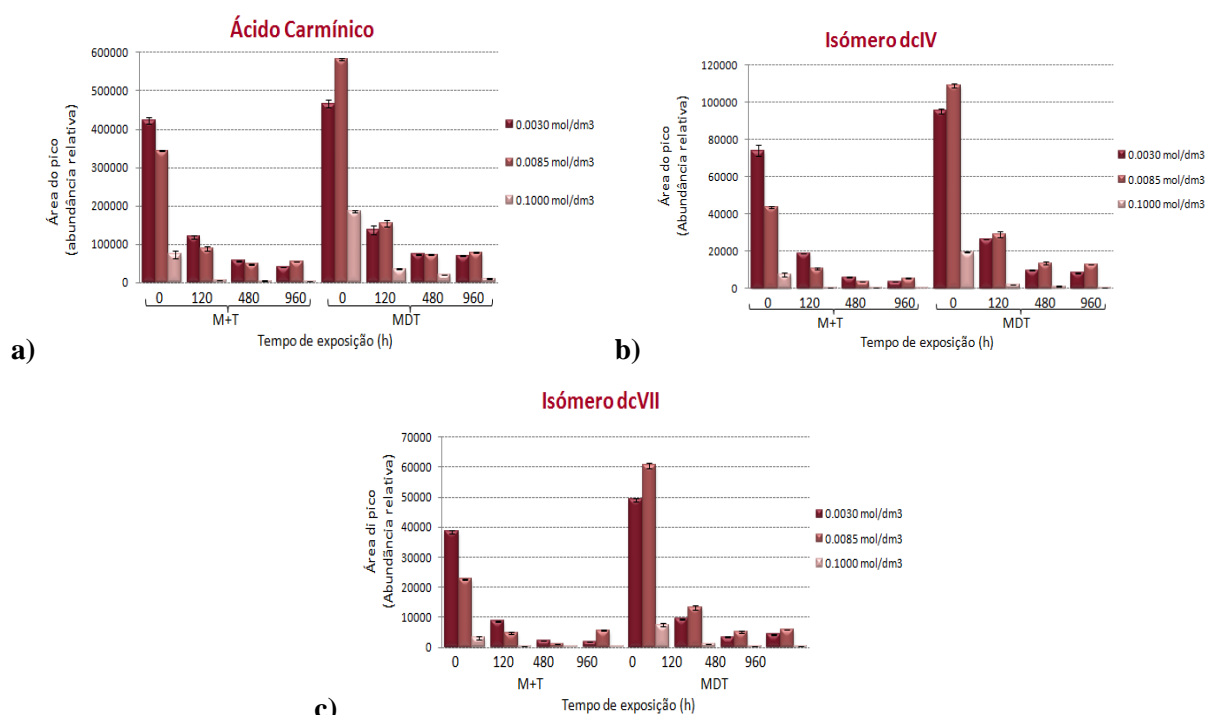


Figura 37: Áreas dos picos **a)** do ácido carmínico, **b)** isómero dcIV e **c)** isómero dcVII, determinadas nas amostras de lã tingidas com cochinilha e mordentadas com $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, nos vários tempos de envelhecimento estudados.

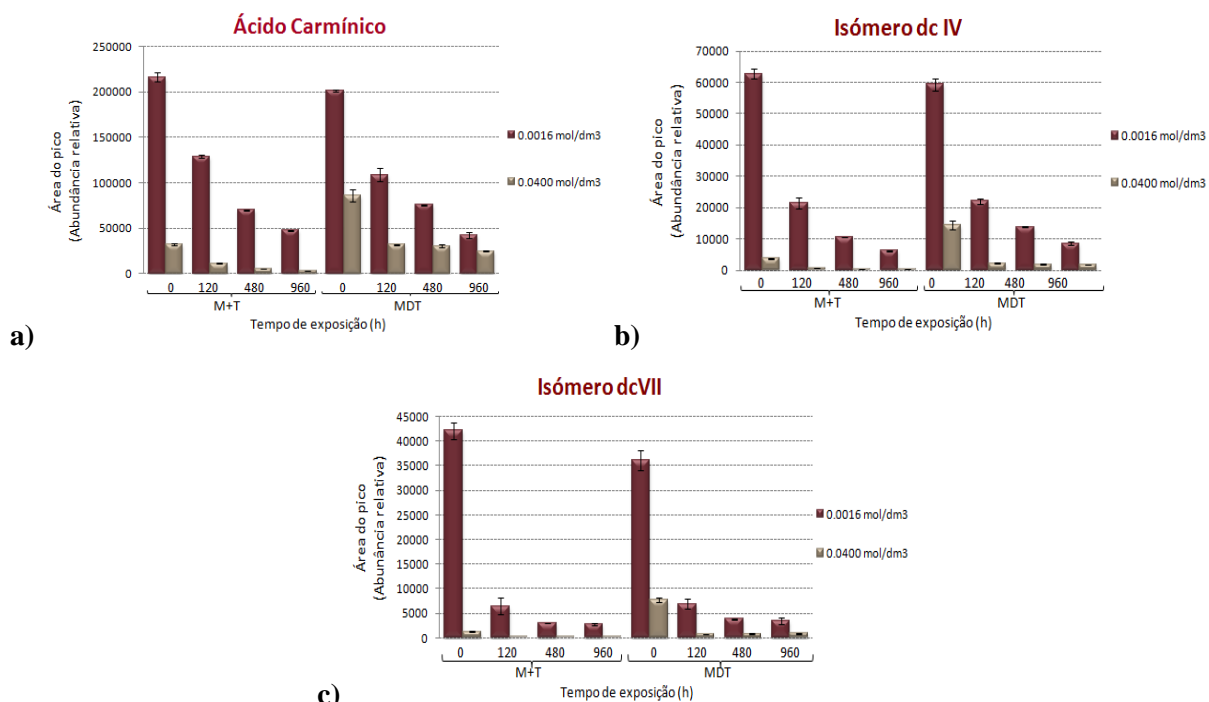


Figura 38: Áreas dos picos **a)** do ácido carmínico, **b)** isómero dcIV e **c)** isómero dcVII, determinadas nas amostras de lã tingidas com cochinha e mordentadas com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, nos vários tempos de envelhecimento estudados.

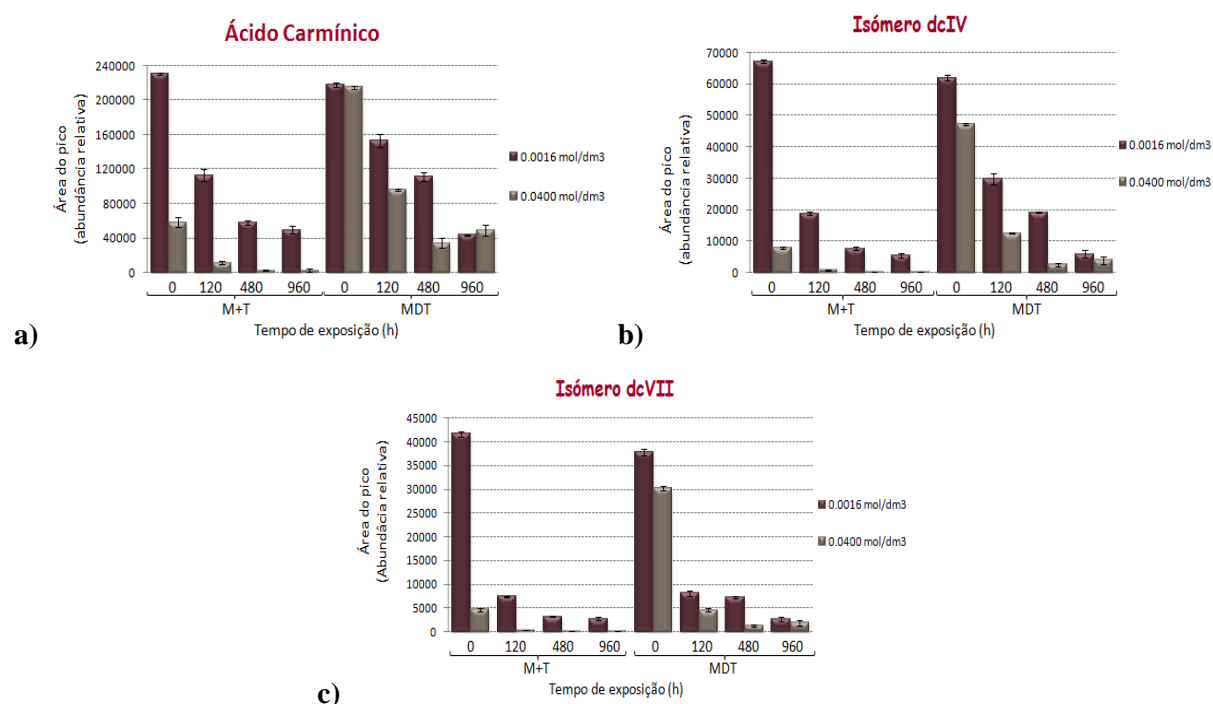


Figura 39: Áreas dos picos **a)** do ácido carmínico, **b)** isómero dcIV e **c)** isómero dcVII, determinadas nas amostras de lã tingidas com cochinha e mordentadas com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, nos vários tempos de envelhecimento estudados.

Numa primeira análise dos resultados pode verificar-se que a quantidade de ácido carmínico presente nas lãs tingidas não envelhecidas (0 h) (figuras 37 a), 38 a) e 39 a)), independentemente do mordente utilizado, é sempre superior às quantidades dos seus isómeros, sendo a concentração de isómero dcIV (figuras 37 b), 38 b) e 39 b)) também sempre superior à do isómero dcVII (figuras 37 c), 38 c) e 39 c)).

Comparando as amostras de lã não envelhecidas mordentadas com os três mordentes, pode concluir-se que a lã mordentada com o sal de alumínio tem maior concentração de ácido carmínico e de isómero dcIV (figura 37 a) e b)) do que as amostras de lã não envelhecidas mordentadas com o sal de cobre ou de ferro (figuras 38 e 39 a) e b)). As amostras de lã mordentadas com estes dois mordentes, por sua vez, mostraram quantidades de crómoforos bastante próximas entre si. Por outro lado, o isómero dcVII encontra-se em quantidades semelhantes nas lãs não envelhecidas mordentadas com os três mordentes (figuras 37, 38 e 39 c)).

Analisando a influência do método de tingimento na quantidade de cromóforos presentes nas lãs tingidas, não envelhecidas, pode concluir-se que, para o caso da lã mordentada com o sal de alumínio (figura 37), as lãs tingidas pelo método M+T têm menor quantidade de ácido carmínico e dos seus isómeros dos que as lãs tingidas pelo método MDT, para cada concentração do banho de mordente. De forma diferente, nas lãs mordentadas com sal de cobre ou ferro (figuras 38 e 39) esta relação é dependente da concentração do banho de mordente, tal como se observou anteriormente nas lãs tingidas com alecrim e mordentadas com os sais de alumínio e ferro (figura 34). Neste caso, nas lãs mordentadas com ambos os mordentes observou-se que, quando foi usado banho de mordente com a concentração mais baixa (0.0016 mol/dm^3) obteve-se maior quantidade de marcadores na lã tingida pelo método M+T do que pelo MDT. Pelo contrário, o aumento da concentração do banho para 0.0400 mol/dm^3 fez com que o método MDT originasse lã com maior quantidade de cromóforos do que o método M+T.

Em termos da influência da concentração de mordente na quantidade de marcadores presente na lã não envelhecida, pode observar-se que o aumento da concentração do banho de mordente leva à diminuição da quantidade de ácido carmínico e dos seus isómeros, para ambos os métodos de tingimento e para os três mordentes.

A análise quantitativa do ácido carmínico e dos seus dois isómeros nas lãs tingidas com cochinha permitiu concluir que a quantidade destes compostos diminui significativamente ao longo das 120, 480 e 960 h de exposição à radiação na câmara de envelhecimento (figuras 37, 38 e 39). Contudo, tal como se verificou para o ácido rosmarínico

nas lãs tingidas com alecrim (secção A.5.1.2 do capítulo 3), esta taxa de degradação também não é uniforme ao longo do tempo e depende do mordente utilizado.

De forma diferente do que se verificou com o ácido rosmarínico, o ácido carmínico tem uma taxa de degradação elevada logo nas primeiras horas de exposição verificando-se um grande decréscimo da área relativa a este composto entre as 0 h e as 120 h. No entanto após este tempo a sua degradação é mais lenta e uniforme, o que se observa nas amostras de lã tingidas com os três mordentes (figuras 37, 38 e 39 a)). Os isómeros dcIV e dcVII têm comportamento idêntico ao do ácido carmínico (figuras 37, 38 e 39 b) e c), respectivamente).

Em relação à influência dos mordentes na taxa de degradação dos cromóforos verificou-se que a lã mordentada com o sal de alumínio é a que apresenta maior taxa de degradação, já que a diminuição das áreas dos quatro compostos ocorre com menor tempo de exposição do que para os restantes mordentes. As lãs mordentadas com os sais de cobre e ferro parecem ter taxas de degradação idênticas. Estas diferenças mostram que o tipo de ião metálico a que a molécula de corante se liga para se fixar à fibra de lã, tem elevada importância na sua reactividade quando exposto a radiação UV-Vis e influencia de forma directa a sua taxa de degradação por exposição à radiação.

O método de tingimento parece ter também alguma influência na taxa de degradação destes compostos. Para as lãs mordentadas com o sal de alumínio e ferro verificou-se que ao aplicar o método de tingimento M+T o ácido carmínico e os seus dois isómeros têm maior taxa de degradação do que ao usar o método MDT. No caso das lãs mordentadas com o sal de cobre, a relação da taxa de degradação com o método de tingimento não foi igual para os três compostos. Enquanto o ácido carmínico se degradou mais depressa quando aplicado na lã pelo método MDT, o isómero dcVII teve maior taxa de degradação pelo método M+T. A degradação do isómero dcIV foi muito idêntica nas lãs tingidas por ambos os métodos.

B. Estudo de amostras de tapetes de Arraiolos do século XVIII

B.1 Caracterização e amostragem dos tapetes em estudo

Foram estudadas amostras de dois tapetes de Arraiolos da primeira metade do séc. XVIII, pertencentes à colecção do Museu Nacional de Arte Antiga (figuras 40 e 41) catalogados com os números MNAA 32 e 35. Nas tabelas 17 e 18 encontram-se descritas as cores das amostras recolhidas de ambos os tapetes.

O tapete MNAA 32, de dimensões 215 X 122 cm, é bordado com linho e lã. O campo apresenta um fundo amarelo, que era provavelmente encarnado, e cujos desenhos são baseados em tapetes “indo-persas” fabricados na Índia no séc. XVII. A barra tem o fundo e o desenho semelhantes ao do campo (2). Foram recolhidas dez amostras deste tapete (tabela 17). Na figura 40 apresenta-se uma fotografia deste tapete com a localização das amostras recolhidas.

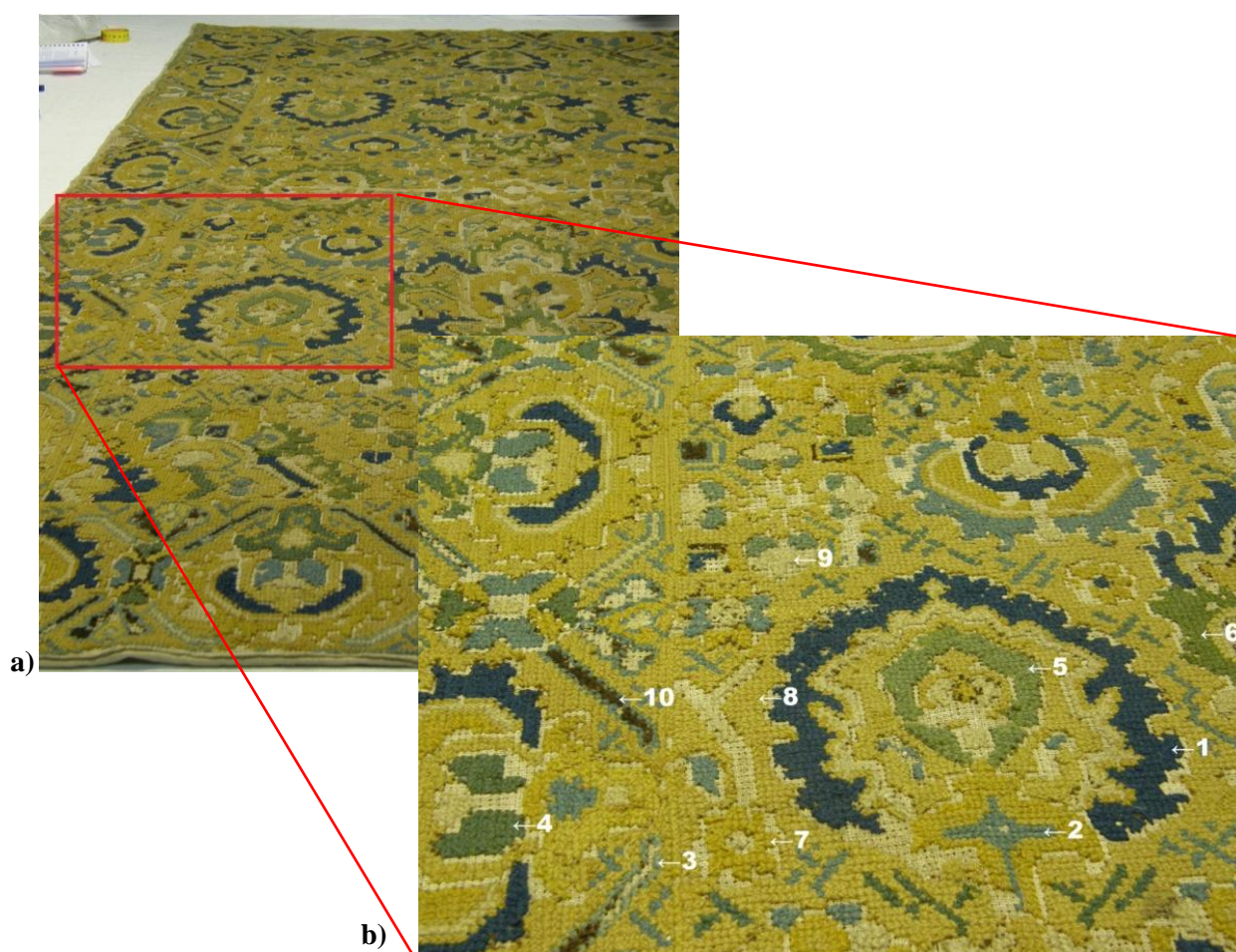


Figura 40: a) Fotografia do tapete de Arraiolos MNAA 32; b) Localização das amostras recolhidas.

O tapete MNAA 35, de dimensões 253 x 142 cm, é também bordado com linho e lã. O desenho do campo apresenta um “padrão de bichos” com quatro leões heráldicos a enquadrar um medalhão central. A barra tem o fundo idêntico ao do campo mas com desenhos “orientais”, formando losangos (2). Foram recolhidas catorze amostras deste tapete (tabela 18). Na figura 41 apresenta-se a fotografia deste tapete e a localização das amostras recolhidas.



Figura 41: a) Fotografia do tapete de Arraiolos MNAA 35; b) e c) Numeração das amostras recolhidas.

B.2 Identificação dos corantes e mordentes usados no tingimento das lãs dos tapetes em estudo

A identificação dos corantes nas fibras têxteis recolhidas constituiu um desafio em vários aspectos. Por um lado, a pequena quantidade de amostra disponível limita bastante o número de análises que se podem realizar e, por outro, a quantidade de corantes extraídas das fibras também é diminuta dificultando a identificação dos analitos. A grande variedade de corantes existentes e a possibilidade de, na mesma amostra, existirem diferentes tipos de corantes requer a comparação com padrões, disponíveis no mercado, de forma a facilitar a identificação inequívoca de alguns destes compostos. Desta forma foram analisadas por LC-DAD-ESI-MS, segundo os mesmos métodos de análise das amostras históricas (secção B.2.1 do capítulo 2), algumas soluções de padrões de cromóforos (tabela 16).

Nas tabelas 17 e 18 estão descritos todos os compostos identificados nas amostras de lã dos tapetes MNAA 32 e 35, respectivamente.

Tabela 16: Identificação por LC-DAD e LC-ESI-MS dos padrões de cromóforos.

Corante	t_R (min)	LC-DAD $\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	LC-ESI-MS (+) m/z	LC-ESI-MS (-) m/z
Ácido Carmínico	16.00	240, 276, 309, 494	493, 439, 409, 379, 373, 355	491, 447, 357, 327
Brasileína	17.34	272, 445	285, 267, 175	283, 265, 240, 173
Apigenina	21.09	241, 268, 336	271, 153, 119	269, 225, 149
Alizarina	23.07	249, 277, 429	241, 213, 185, 157, 129	239, 211
Indigotina	24.95	245, 286, 331, 608	263, 235, 219, 134	–

Nas amostras **32-1** (azul escura) e **35-1** (azul escuro médio) foram detectados três compostos. Dois destes (t_R de cerca de 25.0 e 25.3 min) apresentaram o mesmo ião molecular com m/z de 263 em modo positivo ($[M+H]^+$), e os mesmos fragmentos de m/z 235, 219 e 134. O espectro de UV-Vis do composto com menor tempo de retenção tem $\lambda_{m\acute{a}x}$ a cerca de 245, 285, 332 e 606 nm, enquanto o outro tem $\lambda_{m\acute{a}x}$ de 253, 283, 359 e 541 nm. O t_R , espectro de UV-Vis e de MS do primeiro destes compostos estão de acordo com o padrão de indigotina analisado (tabela 16), pelo que este foi identificado como tal. Segundo a literatura, o espectro de MS da indirubina é muito idêntico ao da indigotina e o espectro de UV-Vis tem a última banda de absorção a cerca de 540 nm (4,84-87). Assim, o segundo composto com m/z de 263 foi identificado como indirubina, composto que pode ser formado juntamente com a

indigotina no processo de fermentação. O terceiro composto destas duas amostras (t_R por volta dos 16.7 min) apresentou o ião $[M+H]^+$ com m/z 148 e $\lambda_{m\acute{a}x}$ de absorção a cerca de 243, 298 e 414 nm. Estas características estão de acordo com a isatina, composto que, por um lado é o precursor da formação de indirubina juntamente com o indoxil (4,86) e, por outro, é um produto de degradação da indigotina quando exposta a radiação solar (87,88). A dissolução do extracto dos corantes das amostras azuis foi feita sequencialmente em dois solventes diferentes com o intuito de avaliar qual seria o mais eficiente para a solubilização dos cromóforos do índigo. Primeiro foi utilizada uma mistura de MeOH/H₂O 1:1 (V/V) (solvente A e extracto A) e, de seguida, foi utilizada uma mistura de MeOH/DMF 1:1 (V/V) (solvente B e extracto B). Na figura 42 são apresentados os perfis cromatográficos dos extractos obtidos com os solventes A e B da amostra **35-1**, onde se pode observar que a quantidade de indigotina solubilizada é bastante superior no solvente B (maior área do pico correspondente) do que no A, sendo por isso a sua detecção mais favorável quando se utiliza este solvente na solubilização do extracto da lã tingida. Pelo contrário a solubilização da indirubina no solvente B é foi pouco eficiente levando a que não fosse detectada neste extracto. Em geral, os perfis cromatográficos dos extractos das amostras **32-1** e **35-1** são idênticos. Desta forma concluiu-se que as amostras de lã **32-1** e **35-1** foram tingidas de azul com os corantes índigo ou pastel-dos-tintureiros. Não é possível distinguir qual destes dois foi a fonte original de corante uma vez que não foram detectados os compostos indicana e isatana nos extractos de lã que, como descrito na secção 1.2.5.1 do capítulo 1, permitiriam a sua distinção.

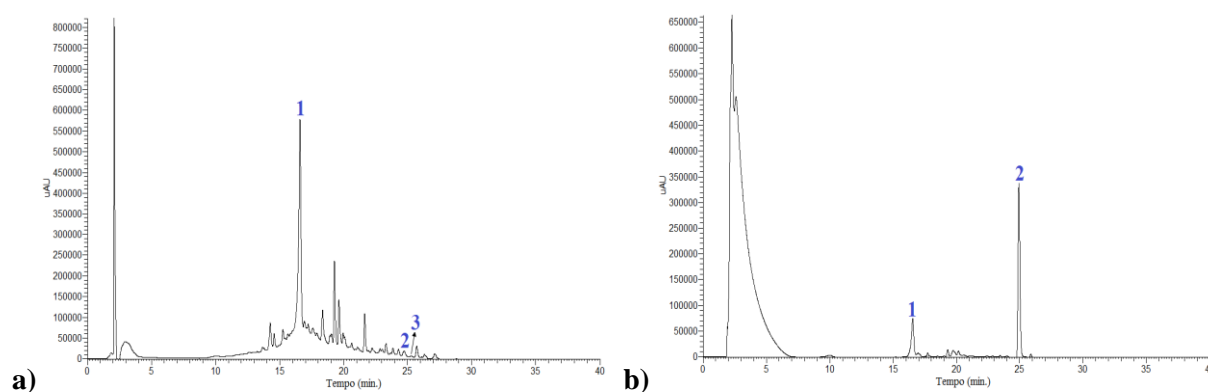


Figura 42: Cromatograma obtido para **a)** extracto A e **b)** extracto B da amostra **35-1**, plot a 250 nm. Compostos do índigo (*Indigofera tinctoria*) ou pastel-dos-tintureiros (*Isatis tinctoria*): **1:** isatina; **2:** indigotina; **3:** indirubina.

Nas amostras **32-2** (azul médio), **32-3** (azul claro), **35-3** (azul claro) e **35-4** (azul claro acinzentado) foram detectados apenas dois compostos, um deles com $[M+H]^+$ de m/z 148 e outro com m/z de 263. Os seus espectros de UV-Vis e t_R são concordantes com os da isatina e

da indigotina, respectivamente, tal como descrito nas amostras anteriores, o que levou à sua atribuição a estes dois compostos. Assim, da mesma forma que nas amostras **32-1** e **35-1**, o índigo ou o pastel-dos-tintureiros foram as fontes de corante destas duas lãs azuis.

Na amostra **35-2** (azul escuro), foram detectados, com os t_R de 16.76, 24.96 e 25.27 min a isatina, a indigotina e a indirubina. Com o t_R de 23.02 min foi detectado um composto cujo espectro de UV-Vis tem $\lambda_{\text{máx}}$ a 249, 278 e 431 nm. O seu espectro de massa apresenta o ião $[M+H]^+$ com m/z 241, o ião $[M-H]^-$ com m/z 239 e ainda o fragmento de m/z 211, em modo negativo, originado pela perda de 28 u.m.a.. Este composto foi identificado como sendo a alizarina, já que estes resultados são concordantes com os obtidos para o padrão deste cromóforo (tabela 16). A alizarina é um dos cromóforos principais da garança (*Rubia tinctorium* L.), juntamente com a purpurina, entre outros compostos (4,23,57,89). Esta não foi detectada na amostra de lã, no entanto aos 26.66 min de retenção, foi encontrado um pico com espectro de UV-Vis de $\lambda_{\text{máx}}$ de 255 e 408 nm. A última banda de absorção (408 nm) é próxima da descrita para a rubiadina, antraquinona também presente em têxteis tingidos com garança (4,23,57,89-91). Embora não tenham sido detectados os iões moleculares deste composto em ambos os modos de análise, detectou-se o fragmento com m/z de 209 em modo negativo, que pode ter sido formado após a perda de uma unidade de CO_2 pelo ião molecular não detectado (de m/z 253), e cuja formação durante a fragmentação da rubiadina se encontra descrita (23,57). O comportamento cromatográfico descrito na literatura para a rubiadina é semelhante àquele aqui observado, pelo que o pico com t_R de 26.66 min foi tentativamente atribuído à rubiadina (23,89,91). Desta forma pôde concluir-se que a amostra **35-2** foi tingida com índigo ou pastel-dos-tintureiros e garança e que a sua cor inicial seria provavelmente roxa ou púrpura devido à mistura da cor azul e vermelha dos dois corantes. A degradação mais rápida dos corantes vermelhos levaram a que apenas a cor azul permanecesse visível até aos dias de hoje.

Nos extractos de lã das amostras **32-4** (verde azulado escuro), **32-5** (verde azulado claro), **32-6** (verde) e **35-8** (verde claro seco) foram também encontrados os compostos característicos do tingimento de lã com índigo ou pastel-dos-tintureiros (isatina e indigotina). No entanto, para além destes, análise destas amostras revelou ainda a presença de vários compostos característicos do tingimento com corante amarelo frequentemente aplicado em lãs para tapetes de Arraiolos, o lírio-dos-tintureiros (*Reseda luteola* L.) (3,25). Com t_R de cerca de 19.8 e 21.1 min foram observados dois compostos cujos iões $[M+H]^+$ apresentaram valores de m/z de 287 e 271, respectivamente, enquanto em modo negativo os seus iões $[M-H]^-$ apresentaram valores de m/z 285 e 269. Com $\lambda_{\text{máx}}$ a cerca de 251 e 335 nm, o segundo destes

dois compostos foi atribuído à apigenina, confirmando-se o seu t_R e espectros de UV-Vis e MS por comparação com o padrão analisado (tabela 16). Por sua vez, o primeiro foi identificado como sendo a luteolina, de acordo com a literatura consultada (21,22,82,92). Estas duas flavonas são normalmente encontradas em extractos de lâ tingida com lírio-dos-tintureiros, no entanto, não são marcadores específicos desta planta (82). A identificação de compostos minoritários, nomeadamente derivados glicosilados da apigenina e luteolina, pode ajudar na sua identificação. Nestas amostras foram identificados seis compostos deste tipo. Em **32-4** e **35-8** foi encontrado um composto com t_R de cerca de 15.2 min cujo ião $[M-H]^-$ tem m/z 593. Na amostra **32-4** este foi detectado, em modo positivo, com o ião $[M+H]^+$ a m/z 595 e dois fragmentos deste, um com m/z de 559 (pela perda de 36 u.m.a.) e outro com 457 (pela perda de 138 u.m.a.). Na amostra **35-8** não se detectou, em modo positivo, o ião molecular nem o fragmento 559, mas encontrou-se o fragmento de m/z 457. Marques *et al* (92) referem a presença do composto apigenina-6,8-di-C-glucósido no extracto de lírio-dos-tintureiros com o ião $[M+H]^+$ a m/z 595 e os fragmentos de m/z 559 e 457 com maior abundância relativa. O espectro de UV-Vis obtido para este composto mostrou $\lambda_{máx}$ a cerca de 242, 261 e 326 nm, enquanto o espectro referido no artigo para a apigenina-6,8-di-C-glucósido descreve os seus $\lambda_{máx}$ a 270 e 331 nm, diferindo um pouco dos valores obtidos neste trabalho. Apesar desta diferença, que pode ser justificada pela pequena quantidade com que foi detectado, o composto foi tentativamente atribuído à apigenina-6,8-di-C-glucósido com base no espectro de MS concordante. Por outro lado ainda, o baixo t_R deste composto, tal como acontece no trabalho de Marques *et al*. (92), favoreceu esta atribuição. Com t_R de cerca de 15.5 e 15.9 min foram observados dois compostos com o mesmo espectro de MS, com iões moleculares de m/z 611 e 609 em modo positivo e negativo respectivamente. Estes originaram, em modo positivo, os fragmentos com m/z de 449 $[M+H-162]^+$ e 287 $[M+H-162-162]^+$ e, da mesma forma em modo negativo, os iões de m/z 447 $[M-H-162]^-$ e 285 $[M-H-162-162]^-$. O fragmento de menor valor de m/z observado corresponde à aglicona da luteolina, o que levou à identificação destes compostos, também de acordo com os respectivos espectros de UV-Vis, como luteolina-di-O-glucósido e luteolina-3',7-di-O-glucósido, cuja presença em extractos de lírio-dos-tintureiros está descrita na literatura (87,92). A cerca de 16.8 min foi detectado um composto com os iões $[M+H]^+$ e $[M-H]^-$ de, respectivamente, 449 ou 447 que originam os fragmentos de m/z 287 ou 285, em modo positivo ou negativo respectivamente, devido à perda de uma unidade de açúcar. Este foi identificado como luteolina-7-O-glucósido, de acordo também com o seu espectro de UV-Vis. A cerca de 17.6 min foram encontrados dois compostos diferentes. Um deles com os iões $[M+H]^+$ e $[M-H]^-$ a m/z 433 e 431 e o outro com

os mesmos iões a m/z de 449 ou 447, respectivamente. Os fragmentos originados por ambos foram também diferentes. Enquanto o primeiro deu origem ao fragmento de m/z 271 ou 269, correspondentes à aglicona apigenina, o segundo originou o fragmento 287 ou 285 relativo à aglicona luteolina, em modo positivo ou negativo respectivamente. Assim, e de acordo com os correspondentes espectros de UV-Vis, estes compostos foram identificados como a apigenina-7-O-glucósido e luteolina-O-glucósido, também descritos em extractos de têxteis tingidos com lírio-dos-tintureiros (22,87,92). Desta forma concluímos que as amostras de lã **32-4**, **32-5**, **32-6** e **35-8**, todas de tons esverdeados, foram tingidas com índigo ou pastel-dos-tintureiros e lírio-dos-tintureiros.

As amostras **35-9** (amarelo esverdeado) e **35-10** (amarelo) revelaram ter sido ambas tingidas com lírio-dos-tintureiros. Com t_R bastante próximos dos obtidos para os compostos das amostras descritas acima (**32-4**, **32-5**, **32-6** e **35-8**) e com os espectros de UV-Vis e MS concordantes, foram identificados todos os compostos relativos àquele corante. Embora a amostra **35-9** apresente um tom amarelo esverdeado, sugestivo da presença de cromóforos azuis na lã, não foram detectados quaisquer compostos relativos à utilização de índigo ou pastel-dos-tintureiros no seu tingimento.

A amostra **35-13** (branco sujo) revelou também a presença de alguns compostos característicos do lírio-dos-tintureiros. Nos t_R de 15.99, 16.87, 17.60, 19.83 e 20.09 min foram encontrados compostos com espectros de UV-Vis e MS concordantes com aqueles da luteolina-3',7-di-O-glucósido, luteolina-7-O-glucósido, apigenina-7-O-glucósido, e as agliconas luteolina e apigenina, respectivamente.

Duas amostras de cores diferentes, **32-7** (amarelo) e **32-8** (bege escuro), revelaram ter sido tingidas com os mesmos corantes. Todos os compostos já identificados como indicadores da utilização de lírio-dos-tintureiros como fonte de corante foram também identificados nestas duas amostras, com excepção apenas da apigenina-6,8-di-C-glucósido que não foi detectada. Com t_R de cerca de 18.0 min e espectro de UV-Vis com $\lambda_{\text{máx}}$ aos 258, 307 e 335 nm foi encontrado um composto cujo espectro de MS apresentou o ião $[M+H]^+$ com m/z de 245 e o ião $[M-H]^-$ com m/z de 243. Estes resultados são concordantes com os descritos na literatura para o composto designado de *type C* (23,79), cuja estrutura é ainda desconhecida (4,79) mas que funciona como um marcador de têxteis tingidos com pau-brasil (*Caesalpinia brasiliensis* L.) e é frequentemente encontrado em extractos de amostras históricas (23,79). A brasileína, cromóforo característico desta planta, e o *type B*, produto de degradação da brasileína, são também muitas vezes encontrados em têxteis tingidos com pau-brasil, no entanto nestas

amostras não foram encontrados (79). Concluiu-se assim que os corantes responsáveis pela cor das lãs das amostras **32-7** e **32-8** são o lírio-dos-tintureiros e o pau-brasil.

Em *Memorias da Villa de Arrayolos*, de Rivara, J.H.d.C. (3) é referido que se usava normalmente o pau-brasil em conjunto com o trovisco para dar o tom vermelho à lã. Por outro lado, na descrição do tapete MNAA 32 (secção B.1) é referido que o fundo do campo (correspondente à amostra **32-8**) apresentava primitivamente a cor vermelha. Assim, com os resultados obtidos para esta amostra é possível concluir que, provavelmente, o pau-brasil foi usado juntamente com o lírio-dos-tintureiros para produzir lã vermelha. A diferença de cores actuais entre as amostras **32-7** (amarelo) e **32-8** (bege escuro) levam a crer que as suas cores originais também eram um pouco diferentes. Embora os corantes amarelos sejam também pouco resistentes à degradação por foto-oxidação, o pau brasil é particularmente sensível à luz e degrada-se totalmente levando à formação do composto *type* C(4,10). A presença deste composto e dos cromóforos amarelos que não se degradaram são os responsáveis pela tonalidade amarela que vemos hoje.

A análise das amostras **35-5** (azul esverdeado escuro), **35-6** (azul esverdeado claro) e **35-7** (verde) revelou que os seus tons esverdeados foram obtidos pelo tingimento das lãs com dois corantes diferentes. Por um lado, foram detectados a isatina, indigotina e indirubina, esta última apenas nas duas primeiras amostras, compostos reveladores do tingimento com índigo ou pastel-dos-tintureiros. Por outro lado, foi encontrado um novo composto. Com t_R por volta dos 16.2 min detectou-se um pico cujo espectro de UV-Vis mostrou os $\lambda_{m\acute{a}x}$ aos 243 e 324 nm e o seu espectro de MS mostrou os iões $[M+H]^+$ e $[M-H]^-$ com valores de m/z de 179 e 177, respectivamente. Estes resultados são concordantes com os encontrados na literatura para a dafnetina, composto pertencente à classe das cumarinas, marcador de lã tingida com trovisco (*Daphne gnidium* L.) (18,92,93). Embora também seja referida a presença de derivados glicosilados deste composto no extracto de trovisco, nomeadamente dafnetina-7-O-glucósido e dafnetina-8-O-glucósido, nenhum deles foi detectado (18). Tal como referido na secção 1.2.4.1 do capítulo 1, nestas amostras foram detectados outros compostos coincidentes com os observados em amostras tingidas com lírio-dos-tintureiros (**32-4**, **32-5**, **32-6**, **32-7**, **32-8**, **35-8**, **35-9** e **35-10**). Com espectros de MS, UV-Vis e t_R concordantes com os obtidos nestas amostras, foram detectados os compostos apigenina-6,8-di-C-glucósido, luteolina-di-O-glucósido, luteolina-3',7-di-O-glucósido, luteolina-7-O-glucósido, apigenina-7-O-glucósido, luteolina-O-glucósido, luteolina e apigenina. A detecção da dafnetina teve então extrema importância na distinção entre as fontes de corante trovisco e lírio-dos-tintureiros nas

amostras estudadas, já que todos os compostos, excepto a dafnetina, foram coincidentes nos dois corantes.

O fundo do campo do tapete MNAA 35, segundo Pereira T.P. (2), era primitivamente vermelho. O estudo da amostra **35-11** (bege escuro), correspondente a esta parte do tapete, veio confirmar esta descrição, já que foram encontrados os cromóforos do trovisco e do pau-brasil. Como já foi referido anteriormente estes dois corantes eram frequentemente usados em conjunto para produzir a cor vermelha (3). Nesta amostra para além do composto *type C*, também detectado nas amostras **32-7** e **32-8**, foi encontrada ainda a brasileína. Com o mesmo t_R que a apigenina-7-O-glucósido e a luteolina-O-glucósido (17.56 min), foram detectados os iões $[M+H]^+$ e $[M-H]^-$ com m/z de 285 e 283 respectivamente. O respectivo espectro de UV-Vis apresentou os máximos de 242, 266 e 317 nm, correspondentes aos derivados da apigenina e luteolina referidos, e ainda um máximo a 449 nm. A comparação destes resultados com o padrão de brasileína (tabela 16) levou à sua identificação.

A amostra **35-12** (bege claro) revelou os mesmo compostos que a amostra anterior, excepto a brasileína, concluindo-se que a lã também foi tingida com trovisco e pau-brasil.

Na amostra **32-10** (castanho) as quantidades de compostos detectadas foram muito pequenas e a sua baixa concentração tornou bastante difícil tirar resultados conclusivos acerca dos compostos presentes no extracto da lã. Foi no entanto possível identificar com alguma certeza a presença da luteolina e da apigenina, cujos iões $[M+H]^+$ de m/z de 287 e 271, respectivamente, foram detectados com t_R de 19.77 e 21.11 min, concordantes com as restantes amostras e padrão da apigenina. A presença disseminada destes compostos no reino vegetal impede que possamos indicar qual o corante natural utilizado no tingimento destas amostras. No entanto é possível que possam ter sido usado o trovisco ou lírio dos tintureiros que, como já vimos, não só têm estes dois cromóforos como também foram amplamente utilizados na produção destes tapetes.

Nas amostras **32-9** (bege claro) e **35-14** (preta) não foi identificado qualquer cromóforo, o que sugere que o artífice poderá ter recorrido à cor natural da lã.

Concluiu-se assim que as amostras do tapete MNAA 32 revelaram uma menor variedade de corantes do que o tapete MNAA 35, onde para além dos corantes índigo ou pastel-dos-tintureiros, lírio-dos-tintureiros e pau-brasil encontrados no primeiro, também se encontraram garança e trovisco. No geral pôde observar-se que as cores azuis foram as que permaneceram mais bem conservadas, o que está de acordo com a grande estabilidade apresentada pelos indigóides, classe a que pertence a indigotina, cromóforo responsável pela cor azul das lãs estudadas (5,94). Por outro lado, o pau brasil desvaneceu-se muito

rapidamente, dando lugar a tons amarelados gerados por alguns compostos de degradação. Os cromóforos amarelos, consideravelmente menos resistentes à degradação do que os corantes vermelhos ou azuis (4,11), também se degradaram perdendo algum brilho e cor. Resumindo, as cores actuais dos tapetes estudados encontram-se bastante alteradas em relação às suas cores primitivas sendo visíveis apenas tons azuis, verdes, amarelos e bege que, inicialmente poderiam ser azuis, roxos, vermelhos, laranjas, amarelos e verdes.

Tabela 17: Identificação dos corantes das amostras de lã recolhidas do tapete MNAA 32.

Amostra	Cor ^a	t _R (min)	LC-DAD λ _{máx} (nm)	LC-ESI-MS (+) (m/z)	LC-ESI-MS (-) (m/z)	Compostos identificados	Corante
32-1	AE	16.75	243, 298, 414	148	—	Isatina	Índigo <i>Indigofera tinctoria</i> L. ou <i>Isatis tinctoria</i> L.
		25.02	245, 285, 332, 606	263, 235, 219, 134	—	Indigotina	
		25.33	253, 283, 359, 541	263, 235, 219, 134	—	Indirubina	
32-2	AM	16.76	242, 294, 414	148	—	Isatina	
32-3	AC	24.99	248, 285, 332, 608	263, 235, 219, 134	—	Indigotina	
32-4	VAE	15.15	242, 261, 326	595, 559, 457	593	Apigenina-6,8-di- C-glucósido (?)	Lírio-dos- tintureiros <i>Reseda luteola</i> L. e Índigo <i>Indigofera tinctoria</i> L. ou <i>Isatis tinctoria</i> L.
		15.47	253, 334	611, 449, 287	609, 447, 285	Luteolina-di-O- glucósido	
		15.97	243, 267, 335	611, 449, 287	609, 447, 285	Luteolina-3',7-di- O-glucósido	
		16.76	243, 296, 406	148	—	Isatina	
		16.86	243, 265, 347	449, 287	447, 285	Luteolina-7-O- glucósido	
		17.60	242, 267, 335	433, 271	431, 269	Apigenina-7-O- glucósido	
				449, 287	447, 285	Luteolina-O- glucósido	
		19.82	251, 346	287	285	Luteolina	
		21.14	251, 335	271	269	Apigenina	
		25.00	250, 285, 333, 600	263, 235, 219, 134	—	Indigotina	

^aNota — Cores das amostras: AE: azul escuro; AM: azul médio; AC: azul claro; VAE: verde azulado escuro.

Tabela 17: Continuação

Amostra	Cor ^a	t _R (min)	LC-DAD λ _{máx} (nm)	LC-ESI-MS (+) (m/z)	LC-ESI-MS (-) (m/z)	Compostos identificados	Corante
32-5 e 32-6	VAC e V	15.47	252, 330	611, 449, 287	609, 447, 285	Luteolina-di-O-glucósido	Lírio-dos-tintureiros <i>Reseda luteola</i> L.
		16.00	243, 258, 336	611, 449, 287	609, 447, 285	Luteolina-3',7-di-O-glucósido	
		16.76	243, 295, 403	148	–	Isatina	
		16.89	248, 264, 348	449, 287	447, 285	Luteolina-7-O-glucósido	e
		17.62	242, 266, 334	433, 271	431, 269	Apigenina-7-O-glucósido	
				449, 287	447, 285	Luteolina-O-glucósido	Índigo <i>Indigofera tinctoria</i> L. ou <i>Isatis tinctoria</i> L.
		19.85	251, 346	287	285	Luteolina	
		21.13	251, 335	271	269	Apigenina	
		25.01	250, 285, 333, 600	263, 235, 219, 134	–	Indigotina	
32-7 e 32-8	A e BE	15.42	251, 326	611, 449, 287	609, 447, 285	Luteolina-di-O-glucósido	Lírio-dos-tintureiros <i>Reseda luteola</i> L.
		15.92	242, 262, 333	611, 449, 287	609, 447, 285	Luteolina-3',7-di-O-glucósido	
		16.85	248, 264, 341	449, 287	447, 285	Luteolina-7-O-glucósido	
		17.59	242, 267, 333	433, 271	431, 269	Apigenina-7-O-glucósido	e
				449, 287	447, 285	Luteolina-O-glucósido	
		18.01	258, 307, 335	245	243	Type C	Pau-brasil <i>Caesalpinia brasiliensis</i> L.
		19.78	251, 346	287	285	Luteolina	
		21.05	251, 335	271	269	Apigenina	
32-9	BC	–	–	–	–	–	Corante não identificado
32-10	C	19.77	247	287	–	Luteolina	Corante não identificado
		21.11	242, 256	271	–	Apigenina	

^aNota — Cores das amostras: VAC: verde azulado claro; V: verde; A: amarelo; BE: bege escuro; BC: bege claro; C: castanho;

Tabela 18: Identificação dos corantes das amostras de lã recolhidas do tapete MNAA 35.

Amostra	Cor ^a	t _R (min)	LC-DAD λ _{máx} (nm)	LC-ESI-MS (+) (m/z)	LC-ESI-MS (-) (m/z)	Compostos identificados	Corante
35-1	AM	16.78	243, 298, 408	148	—	Isatina	Índigo <i>Indigofera tinctoria</i> L. ou <i>Isatis tinctoria</i> L.
		24.98	251, 285, 340, 615	263, 235, 219, 134	—	Indigotina	
		25.30	254, 270, 359, 540	263, 235, 219, 134	—	Indirubina	
35-2	AE	16.76	243, 298, 414	148	—	Isatina	Índigo <i>Indigofera tinctoria</i> L. ou <i>Isatis tinctoria</i> L.
		23.02	249, 278, 431	241	239, 211	Alizarina	
		24.96	248, 286, 326, 609	263, 235, 219, 134	—	Indigotina	
		25.27	251, 287, 358, 544	263, 235, 219, 134	—	Indirubina	e
		26.66	255, 408	—	209	Rubiadina (?)	Garança <i>Rubia tinctorum</i>
35-3 e 35-4	AC e ACA	16.76	243, 296, 411	148	—	Isatina	Índigo <i>Indigofera tinctoria</i> L. ou <i>Isatis tinctoria</i> L.
		25.00	251, 285, 337, 609	263, 235, 219, 134	—	Indigotina	
35-5 e 35-6	AEE e AEC	15.19	246, 260, 329	—	593	Apigenina-6,8-di- C-glucósido (?)	Trovisco <i>Daphne gnidium</i> L. e
		15.48	251, 335	611, 449, 287	609, 447, 285	Luteolina-di-O- glucósido	
		15.97	244, 267, 338	611, 449, 287	609, 447, 285	Luteolina-3',7-di- O-glucósido	
		16.22	260, 324	179	177	Dafnetina	
		16.77	243, 300, 412	148	—	Isatina	
		16.83	248, 265, 348	449, 287	447, 285	Luteolina-7-O- glucósido	Índigo <i>Indigofera tinctoria</i> L. ou <i>Isatis tinctoria</i>
		17.57	242, 267, 334	433, 271	431, 269	Apigenina-7-O- glucósido	
				449, 287	447, 285	Luteolina-O- glucósido	
		19.80	248, 344	287	285	Luteolina	
		21.11	249, 330	271	269	Apigenina	
		24.98	246, 286, 332, 608	263, 235, 219, 134	—	Indigotina	
		25.34	256, 280, 344	263, 235, 219, 134	—	Indirubina	

^aNota — Cores das amostras: AM: azul médio; AE: azul escuro; AC: azul claro; ACA; azul claro acinzentado; AEE: azul esverdeado escuro; AEC: azul esverdeado claro.

Tabela 18: Continuação

Amostra	Cor ^a	t _R (min)	LC-DAD λ _{máx} (nm)	LC-ESI-MS (+) (m/z)	LC-ESI-MS (-) (m/z)	Compostos identificados	Corante
35-7	V	15.20	241, 269, 324	559, 457	593	Apigenina-6,8-di-C-glucósido (?)	Trovisco <i>Daphne gnidium</i> L.
		15.45	253, 333	611, 449, 287	609, 447, 285	Luteolina-di-O-glucósido	
		15.95	243, 268, 340	611, 449, 287	609, 447, 285	Luteolina-3',7-di-O-glucósido	
		16.23	260, 324	179	177	Dafnetina	
		16.72	243, 394, 419	148	—	Isatina	
		16.84	251, 264, 348	449, 287	447, 285	Luteolina-7-O-glucósido	e
		17.56	240, 267, 335	433, 271	431, 269	Apigenina-7-O-glucósido	Índigo <i>Indigofera tinctoria</i> L. ou <i>Isatis tinctoria</i>
				449, 287	447, 285	Luteolina-O-glucósido	
		19.78	248, 343	287	285	Luteolina	
		21.10	249, 332	271	269	Apigenina	
35-8	VCS	24.97	249, 286, 333, 608	263, 235, 219, 134	—	Indigotina	Lírio-dos-tintureiros <i>Reseda luteola</i> L.
		15.21	242, 260, 314	457	593	Apigenina-6,8-di-C-glucósido (?)	
		15.47	253, 333	611, 449, 287	609, 447	Luteolina-di-O-glucósido	
		15.99	243, 268, 340	611, 449, 287	609, 447, 285	Luteolina-3',7-di-O-glucósido	
		16.86	251, 264, 348	449, 287	447, 285	Luteolina-7-O-glucósido	
		17.58	243, 265, 325	433, 271	431, 269	Apigenina-7-O-glucósido	e
				449, 287	447, 285	Luteolina-O-glucósido	Índigo <i>Indigofera tinctoria</i> L. ou <i>Isatis tinctoria</i> L.
		19.79	252, 347	287	285	Luteolina	
		21.14	249, 260, 333	271	269	Apigenina	
		24.96	252, 284, 333	263, 235, 219, 134	—	Indigotina	
35-9 e 35-10	AEs e A	15.23	242, 259, 314	—	593	Apigenina-6,8-di-C-glucósido(?)	Lírio-dos-tintureiros <i>Reseda luteola</i> L.
		15.43	253, 330	611, 449, 287	609, 447, 285	Luteolina-di-O-glucósido	
		15.95	243, 258, 336	611, 449, 287	609, 447, 285	Luteolina-3',7-di-O-glucósido	
		16.83	250, 265, 348	449, 287	447, 285	Luteolina-7-O-glucósido	
		17.57	243, 260, 329	433, 271	431, 269	Apigenina-7-O-glucósido	
				287	447, 285	Luteolina-O-glucósido	
		19.78	251, 285, 347	287	28	Luteolina	
		21.12	249, 262, 336	271	269	Apigenina	

^aNota — Cores das amostras: V: verde; VCS: verde claro seco; AEs: amarelo esverdeado; A: amarelo.

Tabela 18: Continuação

Amostra	Cor ^a	t _R (min)	LC-DAD λ _{máx} (nm)	LC-ESI-MS (+) (m/z)	LC-ESI-MS (-) (m/z)	Compostos identificados	Corante
35-11	BE	15.47	244, 315	611, 449, 287	609, 447, 285	Luteolina-di-O-glucósido	Trovisco <i>Daphne gnidium</i> L.
		15.95	242, 264, 319	611, 449, 287	609, 447, 285	Luteolina-3',7-di-O-glucósido	
		16.20	260, 323	179	177	Dafnetina	
		16.82	249, 260, 344	449, 287	447, 285	Luteolina-7-O-glucósido	Pau-brasil <i>Caesalpinia brasiliensis</i>
		17.56	242, 266, 317, 449	433, 271	431, 269	Apigenina-7-O-glucósido	
				449, 287	447, 285	Luteolina-O-glucósido	
				285	283	Brasileína	
		18.07	259, 307, 330	245	243	Type C	
		19.85	248, 341	287	285	Luteolina	
35-12	BC	21.06	240, 313	271	269	Apigenina	Trovisco <i>Daphne gnidium</i> L.
		15.42	249, 308	449, 287	447, 285	Luteolina-di-O-glucósido	
		15.96	242, 259	611, 449, 287	609, 447, 285	Luteolina-3',7-di-O-glucósido	
		16.21	260, 323	179	177	Dafnetina	Pau-brasil <i>Caesalpinia brasiliensis</i> L.
		16.86	243, 264, 325	449, 287	447, 285	Luteolina-7-O-glucósido	
		17.56	242, 267, 315	433, 271	431, 269	Apigenina-7-O-glucósido	
		18.09	259, 308, 331	245	243	Type C	
		19.81	248, 265, 315	287	285	Luteolina	
		21.10	249, 261, 325	271	269	Apigenina	
35-13	BS	15.99	245, 261	449	609, 447, 285	Luteolina-3',7-di-O-glucósido	Lírio-dos-tintureiros <i>Reseda luteola</i> L.
		16.87	246, 261, 326	449, 287	447, 285	Luteolina-7-O-glucósido	
		17.60	245, 261, 313	271	431, 269	Apigenina-7-O-glucósido	
		19.83	248, 329	287	285	Luteolina	Trovisco <i>Daphne gnidium</i> L.
		20.09	249, 326	271	—	Apigenina	
35-14	P	—	—	—	—	—	—

^aNota — Cores das amostras: BE: bege escuro; BC: bege claro; BS: branco sujo; P: preto.

Todas as amostras recolhidas dos tapetes MNAA 32 e MNAA 35 foram analisadas por ICP-AES de forma a quantificar os metais de alumínio, cobre, ferro e zinco. A preparação das amostras para análise foi realizada segundo a descrição feita na secção B.2.2 do capítulo 2. Os

parâmetros relativos às rectas de calibração traçadas para as quantificações estão apresentadas no Anexo IV, tabela IV.1.

Conforme foi já observado neste trabalho, as cores apresentadas pelas lãs, não dependem só dos corantes utilizados, mas também do mordente usado no tingimento. Na figura 43 apresentam-se as concentrações de alumínio, cobre, ferro e zinco determinadas nas amostras de lã dos tapetes em estudo.

De acordo com a descrição de Rivara, J.H.d.C. (3), o alumínio era o mordente mais utilizado em tinturaria de Arraiolos, tendo este sido detectado em todas as amostras, apesar de em concentrações diferentes que serão provavelmente devidas a diferentes condições de tingimento.

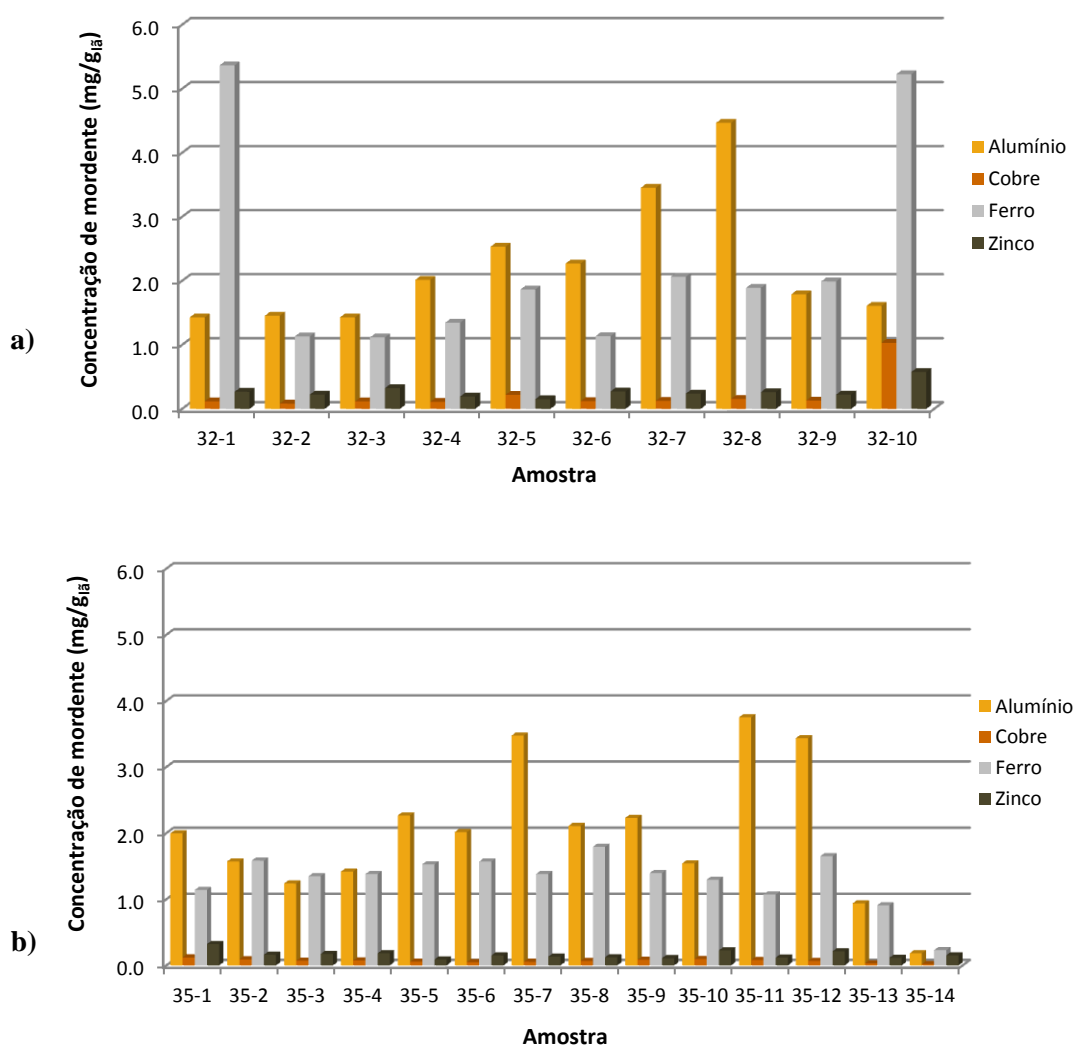


Figura 43: Concentração dos metais alumínio, cobre, ferro e zinco determinadas nas amostras recolhidas dos tapetes **a)** MNA 32 e **b)** MNA 35.

Os corantes amarelos e vermelhos eram muitas vezes usados com mordentes de sais de cobre ou ferro com o intuito de alterar a sua cor para uma tonalidade mais escura (95). Das amostras analisadas apenas se encontraram teores mais elevados de ferro nas amostras **32-1** e **32-10**. Esta última apresentou também um teor de cobre mais elevado do que as restantes amostras. Estes valores levam-nos a sugerir que esta lã foi mordentada com um mordente de alumínio e com um sal de ferro, o que pode justificar a cor castanha que a amostra apresenta.

Em relação às lãs cujo corante detectado foi apenas o índigo ou pastel-dos-tintureiros (amostras **32-1** a **32-3**, **35-1**, **35-3** e **35-4**), seria de esperar que não fossem encontradas concentrações elevadas de nenhum dos metais em estudo, já que este é um corante de tina e, portanto, não necessita de um mordente para se fixar à lã. No entanto estas amostras azuis mostraram concentrações de alumínio na mesma ordem de grandeza das outras amostras, sugerindo talvez uma pré-mordentagem de toda a lã utilizada. Por sua vez, a amostra **32-1** revelou ainda elevada concentração de ferro, tal como referido acima. Este resultado pode significar que para além do índigo, a lã da amostra **32-1** pode ter sido tingida com outro corante, para o qual foi usado um sal de ferro como mordente, mas a sua completa degradação ou baixa concentração na lã levou a que não fosse detectada a sua presença na análise por LC-DAD-ESI-MS.

Na amostra **35-14**, de cor preta, parecem não existir metais provenientes da utilização de mordentes, já que as concentrações de todos eles são bastante baixas comparativamente às restantes amostras. Estes resultados sugerem, de acordo com os resultados da análise dos cromóforos, que a cor preta desta lã é natural.

A presença de alumínio, cobre, ferro e zinco, em baixas concentrações, nas lãs que aparentemente não foram mordentadas com sais destes metais pode ter outras razões, como por exemplo, a contaminação por partículas de poeira ou sujidade a que os tapetes estiveram expostos (96).

Por outro lado, embora os metais de cobre, ferro e zinco existam naturalmente na composição da lã como elementos traço, em concentrações vestigiais (cobre: 2.0-4.0 µg/g_{lã}; ferro: 120.0-180.0 µg/g_{lã}; zinco: 70.0-90.0 µg/g_{lã}) (97-99), este não parece ser um factor contributivo para estes resultados.

4. Conclusões e Perspectivas Futuras

4. Conclusões e Perspectivas Futuras

4.1 Conclusões

A análise colorimétrica das amostras de lã tingidas permitiu concluir que a cor das lãs obtidas nos processos de tingimento depende de vários factores, nomeadamente, da natureza e concentração do ião metálico do mordente usado, do método de tingimento e modo como este processo decorre.

No que diz respeito à influência do mordente na cor das lãs tingidas, observou-se que o alecrim conduz a uma maior variação da cor, uma vez que se obtêm tons de amarelo com alumínio, acastanhados com cobre e cinzas com ferro. Quanto à utilização das cochinhilas com os mesmos mordentes, as cores variam apenas entre diferentes tons de vermelhos e cinza. Adicionalmente, a variação da concentração do banho de mordente mostrou que nas lãs mordentadas com os sais de alumínio o aumento deste parâmetro produz lãs mais claras.

A utilização de dois métodos de tingimento distintos evidenciou também diferenças na luminância das lãs tingidas observando-se que, em geral, o método MDT origina tons mais escuros do que o M+T, sugerindo que o modo como o corante se liga à lã, neste último caso através de um ião complexo mordente-corante previamente formado, influencia a cor final da lã.

O estudo colorimétrico das amostras de lã sujeitas a envelhecimento artificial acelerado permitiu concluir que a exposição à radiação conduz à alteração da cor, com desvanecimento dos tons iniciais ao longo do tempo de exposição. A comparação da variação de cor (parâmetro ΔE) parece sugerir que o sal de alumínio é o mordente que conduz a uma maior degradação da cor para ambos os corantes.

A quantificação do catião metálico de cada mordente presente na lã tingida mostrou que as quantidades efectivamente presentes são bastante inferiores às disponíveis nos banhos de tingimento, o que indica que apenas uma pequena percentagem se liga à fibra de lã. Além disso, concluiu-se que o ião que apresenta maior afinidade para a fibra de lã é o cobre. O método de tingimento MDT conduz a maiores teores de alumínio e ferro na fibra tingida, para a mesma concentração de banho de mordente, embora para o cobre se observe o comportamento inverso. A influência da concentração do banho de mordente, para o mesmo método de tingimento não é tão sistemática, embora pareça haver alguma tendência para se

obterem maiores concentrações de catião metálico na fibra quando foram utilizados banhos mais concentrados.

Neste trabalho foi realizada também a análise do banho de tingimento de cada corante e dos extractos das lãs tingidas na tentativa de identificação dos compostos presentes no banho de corante que passaram para a lã durante o processo de tingimento. No caso do alecrim foram identificados vinte e cinco compostos, embora para alguns deles não tenha sido possível a completa elucidação estrutural. O ácido rosmarínico é um dos compostos descritos na lã tingida com alecrim e, tal como esperado, foi encontrado em grandes quantidades quer no banho quer no extracto de lã. Foram detectados também vários derivados da luteolina que serão provavelmente os compostos responsáveis pelas propriedades tintureiras do alecrim, já que a luteolina é um conhecido cromóforo amarelo. Em relação à cochinha, foram identificados sete compostos estando todos eles presentes no banho de tingimento e no extracto de lã. O ácido carmínico e os seus isómeros dcIV e dcVII, são os responsáveis pelas propriedades corantes da cochinha e são os compostos maioritários no banho e no extracto de lã.

Quanto ao estudo de fotodegradação do ácido rosmarínico nas lãs tingidas com alecrim, e do ácido carmínico e isómeros dcIV e dcVII nas lãs tingidas com cochinha, a análise comparativa das áreas de pico obtidas para as amostras de lã recolhidas aos tempos de exposição de 120, 480 e 960 h evidenciou uma diminuição que ocorre com taxas diferentes, dependente do mordente. Para ambos os corantes, todos compostos apresentaram maior taxa de degradação nas lãs mordentadas com alumínio, mostrando que este ião metálico tem maior influência na fotodegradação do que o cobre e o ferro. Por outro lado, verificou-se ainda uma diferença nas taxas de degradação das lãs tingidas pelos dois métodos de tingimento em que a degradação dos compostos foi maior nas lãs tingidas pelo método M+T.

Os tapetes de Arraiolos estudados, pertencentes à primeira metade do séc. XVIII, fazem parte da colecção do Museu Nacional de Arte Antiga. O seu estado de conservação actual mostrou que a maior parte das lãs de ambos os tapetes já não apresentam as cores originais, o que revela o elevado estado de degradação dos corantes naturais usados e das fibras de lã. Estas alterações deveram-se, possivelmente, a uma elevada exposição à luz solar a que estiveram sujeitos durante todo o tempo em que permaneceram nos palácios ou casas a que pertenciam e, por outro lado, também às próprias lavagens.

O estudo dos corantes das várias amostras de lã dos dois tapetes permitiu verificar que todas as lãs usadas na sua produção foram tingidas com corantes naturais frequentemente usados na época a que pertencem. Foram identificados compostos característicos do

tingimento com índigo, não sendo possível distinguir entre *Indigofera tinctoria* L. ou *Isatis tinctoria* L., lírio-dos-tintureiros, pau-brasil, trovisco e garança. Nas amostras de cor azul esverdeado, verde, bege e alguns amarelos foram encontrados dois corantes diferentes na mesma amostra, revelando a sua utilização conjunta para produzir a cor final. Todos estes corantes naturais podiam ser colhidos na natureza, nomeadamente o trovisco e lírio-dos-tintureiros, que são plantas que fazem parte da flora alentejana da região, ou comprados a mercadores que os traziam de outras partes da Europa, como é o caso do índigo, garança e pau-brasil.

Apesar de não ter sido detectada a presença de alecrim e cochinhilha nos tapetes estudados, o estudo das lãs tingidas com estes corantes constituiu uma contribuição importante para o conhecimento dos corantes naturais usados em tinturaria no Alentejo. Este estudo pode dar um contributo valioso para a conservação e restauro de tapetes de Arraiolos que fazem parte do património artístico de Portugal. Embora nenhum destes dois corantes naturais surja no receituário da tinturaria de Arraiolos de Rivara, J.H.d.C. (3), e também não tenham sido detectados nos tapetes estudados, a presença destes corantes foi já detectada noutras peças de tapeçaria de Arraiolos por Manhita *et al* (61).

A análise dos metais presentes nas amostras de lã de ambos os tapetes mostrou a presença dos catiões de alumínio, cobre, ferro e zinco em todas as amostras, excepto em uma, em concentrações variáveis. As quantidades de alumínio detectadas em todas as amostras levam a crer que foram usados sais de alumínio como mordente, o que é reforçado pelos valores mais elevados obtidos em algumas em particular. Em duas amostras foi ainda detectada a presença de ferro em elevada concentração revelando que estas foram mordentadas com um mordente deste metal. Em geral, as lãs dos tapetes estudados foram mordentadas com sais de alumínio ou de ferro, embora em uma das amostras, o teor em cobre possa sugerir a utilização deste metal como mordente. A presença generalizada de cobre e zinco em baixos teores sugere contaminação através dos recipientes usados no processo de tingimento da lã.

4.2 Perspectivas Futuras

Em termos de perspectivas futuras seria interessante fazer a avaliação de outras possíveis moléculas cromóforas do alecrim na lã tingida, nomeadamente os derivados da luteolina e fazer o estudo da sua fotodegradação.

Por outro lado, poderia também ser interessante o estudo dos produtos de degradação dos cromóforos, resultantes da exposição à radiação UV-Vis, destes corantes de forma a facilitar a sua identificação em amostras históricas em que o estado de degradação dos compostos é normalmente avançado.

Seria interessante fazer o tingimento de lã com alecrim e cochinhilha com controlo do pH dos banhos de tingimento e de mordentagem, de forma a ter ionizados apenas certos grupos ácidos e básicos das cadeias laterais dos aminoácidos e, desta forma, poder estudar a ligação dos compostos cromóforos a cada grupo em particular. Este estudo permitiria perceber melhor o tipo de ligações que se estabelecem no tingimento de fibras de lã, com estes corantes.

Por fim, uma vez que a degradação das fibras de lã de amostras históricas, como é o caso dos tapetes de Arraiolos, não ocorre de forma uniforme ao longo do seu tempo de utilização, sendo dependente de vários factores a que estas fibras são expostas como é o caso da humidade do ar, sujidade, poeiras, para além da luz incidente, seria também interessante fazer um estudo de envelhecimento de lãs tingidas variando outros factores para além do tempo de exposição à radiação, como é o caso da humidade do ar.

5. Referências Bibliográficas

5. Referências Bibliográficas

- (1) Pessanha, D. S. *Tapetes de Arrayollos*; Comp. e Imp. na TYP. do annuario commercial: Lisboa, 1917.
- (2) Pereira, T. P. *Tapetes de Arraiolos*; ESTAR editora: Lisboa, 1997.
- (3) Rivara, J. H. d. C. *Memorias da villa de Arrayolos, parte II*; Câmara Municipal de Arraiolos: Lisboa, 1985.
- (4) Rosenberg, E. *Anal Bioanal Chem* 2008, 391 33-57.
- (5) Degano, I.; Ribechini, E.; Modungo, F.; Colombini, M. P. *Applied Spectroscopy Reviews* 2009, 44 363-410.
- (6) Serrano, M. d.; Lopes, A. C.; Seruya, A. I. *Revista de Ciências Agrárias*; 2010.
- (7) Dias, A. S.; Candeias, A. E. *Pigmentos e Corantes Naturais: entre as artes e as ciências*; 2007.
- (8) Araújo, M. E. *Corantes Naturais para Têxteis - da antiguidade aos tempos modernos*; 2005.
- (9) Tímár-Baláasy, Á.; Eastop, D. *Chemical principles of textile conservation*; Oxford, 1998.
- (10) Ferreira, E. S. B.; Hulme, A. N.; McNab, H.; Quye, A. *Chem.Soc.Rev.* 2004, 33 329-336.
- (11) Bechtold, T.; Mussak, R. *Hanbook of Natural Colorants*; John Wiley Sons, Ltd: Austria, 2009.
- (12) <http://www.webexhibits.org/causesofcolor/7.html>, 2010.
- (13) Wounters, J. *Stud.Conservat.* 1985, 30 119-128.
- (14) Herreo, M.; Arráez-Román, D.; Segura, A.; Kenndles, E.; Gius, B.; Raggi, M. A.; Ibáñez, E.; Cifuentes, A. *Journal of Chromatography A* 2005, 1084 54-62.
- (15) Almela, L.; Sánchez-Munoz, B.; Fernández-López, J. A.; Roca, M. J.; Rabe, V. *Journal of Chromatography A* 2006, 1120 221-229.

- (16) Cottiglia, F.; Loy, G.; Garau, D.; Casu, M.; Pompei, R.; Bonsignore, L. *Phytomedicine* 2001, 8 302-305.
- (17) Deiana, M.; Rosa, A.; Casu, V.; Cottiglia, F.; Bonsignore, L.; Dessì, M. A. *J.Am.Oil chem.Soc.* 2003, 80 65-70.
- (18) Nowik, W. *J.Sep.Sci.* 2005, 28 1595-1600.
- (19) Zhang, X.; Good, I.; Laursen, R. *Journal of Archaeological Science* 2008, 35 1095-1103.
- (20) Gilbert, K.G.; Cooke, D. T. *Plant Growth Regulation* 2001, 34 57-69.
- (21) Orska-Gawrys, J.; Surowiec, I.; Kehl, J.; Rejniak, H.; Urbaniak-Walczak, K.; Trojanowicz, M. *Journal of Chromatography A* 2003, 989 239-248.
- (22) Mantzouris, D.; Karapanagiotis, I.; Valianou, L.; Panayiotou, C. *Anal Bioanal Chem* 2011.
- (23) Petroviciu, I.; Albu, F. M. A. *Microchemical Journal* 2010, 95 247-254.
- (24) Zhang, X.; Laursen, R. *International Journal of Mass Spectrometry* 2009, 284 108-114.
- (25) Marques, R.; Sousa, M. M.; Oliveira, M.; Melo, M. J. *Journal of Chromatography A* 2009, 1216 1395-1402.
- (26) Araújo, M. E. *Corantes Naturais para Textéis - da antiguidade aos tempos modernos*; 2005.
- (27) Pawlak, K.; Puchalska, M.; Miszczak, A.; Rosloniec, E.; Jarosz, M. *Journal of mass spectrometry* 2006, 41 613-622.
- (28) Howard L.Needles *Textile fibers, dyes, finishes, and processes A concise guide*; EUA, 1986.
- (29) Broadbent, A. D. *Basic principles of textile coloration*; Society of Dyers and Colourists: Inglaterra, 2001.
- (30) Simpson, W. S. and Crawshaw, G. H. *Wool: Science and technology*; Woodhead Publishing Limited: Inglaterra, 2002.

- (31) Lewin, M. *Handbook of Fiber Chemistry*; 3^a ed.; CRC press: 2007.
- (32) Melo, J. S.; Melo, M.J.; Claro, A. *Química: Boletim da Sociedade Portuguesa da Química* 2006, 101 44-55.
- (33) Mois, A.; Ahmed, M. A.; Kausar, N.; Ahmed, K.; Sohail, M. *Journal of Saudi Chemical Society* 2010, 14 69-76.
- (34) Quintas, A.; Freire, A. P.; Halpern, M. J. *Bioquímica: Organização Molecular da Vida*; Lidel: Lisboa, 2008.
- (35) Hacke, A. *Investigation into the Nature and Ageing of Tapestry Materials, Ph.D Thesis*; Universidade de Manchester, Manchester, Inglaterra: 2006.
- (36) Tiedemann, E. J.; Yang, Y. *Journal of American institute for conservation* 1995, 34 195-206.
- (37) Yoshizumi, K.; Crews, P. C. *Dyes and pigments* 2003, 58 197-204.
- (38) Cristea, D.; Vilarem, G. *Dyes and pigments* 2006, 70 238-245.
- (39) Smith, G. J.; Miller, I. J.; Daniels, V. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2005, 169 147-152.
- (40) Ohno, Y. *National Institute of Standards and Technology* 2000, 16-20.
- (41) Santos, B. S. *A Cor, Computação visual, Universidade de Aveiro, Departamento de Electrónica, Telecomunicações e Informática*, 2007. Disponível em: www.ieeta.pt/~bss/aulas/Cor-23-11-07.pdf.
- (42) Mortimer, R. J.; Reynolds, J. R. *Displays* 2008, 29 424-431.
- (43) Gomes, A. *Modelos de Cor e formato de imagem* 2010. Disponível em: clientes.netvisao.pt/fagona/material_didatico/pps/cap8.ppt, 2010.
- (44) <http://blog.caltronic.com.br/2009/04/16/o-que-e-cor-e-como-medi-la/>., 2010.
- (45) <http://pt.kioskea.net/contents/video/cie-lab.php3>., 2010.
- (46) <http://sellerink.com.br/blog/page/2/?series=19>., 2010.

- (47) Vassileva, V.; Baltova, S.; Handjieva, S. *Polymer degradation and stability* 1998, 61 367-373.
- (48) Wizemann, H. D. *Spectrochimica Acta Part B* 2008, 63 539-560.
- (49) Skoog, D. G.; Hooler, F. J.; Nieman, T. A. *Principles of instrumental analysis*; 1st ed.; Thomson learning: USA, 1998.
- (50) Krug, F. J.; Nóbrega, J. A.; de Oliveira, P. V. *Espectrometria de Absorção atômica parte I. Fundamentos e atomização com chama*. Disponível em: <http://web.cena.usp.br/apostilas/krug/AAS%20geral%20parte%201%20revisada.pdf>., 2004.
- (51) Orbaek, A.; Barron, A. R. *connexions* 2009, m22058.
- (52) <http://elchem.kaist.ac.kr/vt/chem-ed/spec/atomic/emission/icp.htm>, 2010.
- (53) Roelofs, W. G. T. *Some experiments with high performance liquid chromatography in analyzing binding media in objects of art*; 4^a Reunião Trienal; ICOM Committee for Conservation: Veneza, 1975.
- (54) Surowiec, I. *Microchimica Acta* 2008, 162 289-302.
- (55) Brown, P.; DeAntonis, K. *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*; Frank A.Seetle: New Jersey, 1997.
- (56) Santos-Buelga, C.; García-Viguera, C.; Tomás-Barbéran, F. A. *Methods in polyphenol analysis*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2003.
- (57) Rafaëly, L.; Héron, S.; Nowik, W.; Tchapla, A. *Dyes and pigments* 2008, 77 191-203.
- (58) http://www.analiticaweb.com.br/main_news.php?ind=31, 2010.
- (59) Zhang, X.; Laursen, R. A. *Anal.Chem.* 2005, 77 2022-2025.
- (60) Balakina, G. G.; Vasiliev, V. G.; Karpova, E. V.; Mamatyuk, V. I. *Dyes and pigments* 2006, 71 54-60.
- (61) Manhita, A.; Ferreira, T.; Candeias, A.; Dias, C. B. *Anal Bioanal Chem* 2011.

- (62) Cuvelier, M.-E.; Richard, H.; Berset, C. *Journal of American Oil Chemists' Society* 1996, 73 645-652.
- (63) Babovic, N.; Djilas, S.; Jadranin, M.; Vajs, V.; Ivanovis, J.; Petrovic, S.; Zizovic, I. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 2010, 11 98-107.
- (64) Herrero, M.; Plaza, M.; Cifuentes, A.; Ibáñez *Journal of Chromatography A* 2010, 1217 2512-2520.
- (65) Senoráns, F. J.; Ibanez, E.; Cavero, S.; Tabera, J.; Reglero, G. *Journal of Chromatography A* 2000, 870 491-499.
- (66) Dugo, P.; Cacciola, F.; Donato, P.; Jacques, R. A.; Caramão, E. B.; Mondello, L. *Journal of Chromatography A* 2009, 1216 7213-7221.
- (67) Bravo, L.; Goya, L.; Lecumberri, E. *Food Research International* 2007, 40 393-405.
- (68) Hajji, M.; Jarraya, R. L. I.; Masmoudi, O.; Damak, M.; Nasri, M. *Process Biochemistry* 2010, 45 1486-1493.
- (69) Dubber, M.-J.; Sewram, V.; Mshicileli, N.; Shephard, G. S.; Kanfer, I. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 2005, 37 723-731.
- (70) Vukics, V.; Guttman, A. *Mass Spectrometry reviews* 2010, 29 1-16.
- (71) Püssa, T.; Pällin, R.; Raudsepp, P.; Soidla, R.; Rei, M. *Food chemistry* 2008, 107 714-721.
- (72) Parejo, I.; Caprai, E.; Bastida, J.; Viladomat, F.; Jáuregui, O.; Codina, C. *Journal of Ethnopharmacology* 2004, 94 175-184.
- (73) Kouri, G.; Tsimogiannis, D.; Bardouki, H.; Oreopoulou, V. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 2007, 8 155-162.
- (74) Baño, M. J.; Lorente, J.; Castillo, J.; Benavente-García, O.; Marín, M. P.; Río, J. A.; Ortuño, A.; Ibarra, I. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2004, 52 4987-4992.
- (75) Ablajan, K.; Abliz, Z.; Shang, X.-Y.; He, J.-M.; Zhang, R.-P.; Shi, J.-G. *Journal of mass spectrometry* 2006, 41 352-360.

- (76) Munné-Bosch, S.; Alegre, L.; Schwarz, K. *Eur food Res Technol* 2000, 210 263-267.
- (77) Fabbri, D.; Chiavari, G.; Ling, H. *Journal of Analytical and Applied pyrolysis* 2000, 56 167-178.
- (78) Surowiec, I.; Szostek, B.; Trojanowicz, M. *Journal of separation Science* 2007, 30 2070-2079.
- (79) Karapanagiotis, J.; Minopoulou, E.; Valianou, L.; Daniilia, S.; Chrysoulakis, Y. *Analytica Chimica Acta* 2010, 647 231-242.
- (80) Blanc, R.; Espejo, T.; López-Montes, A.; Torres, D.; Crovetto, G.; Navalón, A.; Vílchez, J. L. *Journal of Chromatography A* 2006, 1122 105-113.
- (81) Szostek, B.; Orska-Gawrys, J.; Surowiec, I.; Trojanowicz, M. *Journal of Chromatography A* 2003, 1012 179-192.
- (82) Peggie, D. A.; Hulme, A. N.; McNab, H.; Quye, A. *Microchimica Acta* 2008, 162 371-380.
- (83) González, M.; Méndez, J.; Carnero, A.; Lobo, M. G.; Afonso, A. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2002, 50 6968-6974.
- (84) Mohn, T.; Plitzko, I.; Hamburger, M. *Phytochemistry* 2009, 70 924-934.
- (85) Maugard, T.; Enaud, E.; Choisy, P.; Legoy, M. D. *Phytochemistry* 2001, 58 897-904.
- (86) Zou, P.; Koh, H. L. *Rapid communications in mass spectrometry* 2007, 21 1239-1246.
- (87) Lech, K.; Jarosz, M. *Anal Bioanal Chem* 2010.
- (88) Puchalska, M.; Polec-Pawlak, K.; Hryszko, H.; Jarosz, M. *Journal of mass spectrometry* 2004, 39 1441-1449.
- (89) Cuoco, G.; Mathe, C.; Archier, P.; Vieillescazes, C. *Journal of cultural heritage* 2010, Article in press.
- (90) De Santis, D.; Moresi, M. *Industrial Crops and Products* 2007, 26 151-162.

- (91) Frei, K. M.; Berghe, I. V.; Frei, R.; Mannering, U.; Lyngstrøm H. *Journal of Archaeological Science* 2010, 37 2136-2145.
- (92) Marques, R.; Sousa, M. M.; Oliveira, M. C.; Melo, M. J. *Journal of Chromatography A* 2009, 1216 1395-1402.
- (93) Su, J.; Zhang, C.; Zhang, W.; Shen, Y.; Li, H.; Liu, R.; Zhang, X.; Hu, X.; Zhang, W. *Journal of Chromatography A* 2009, 1216 2111-2117.
- (94) de Melo, J. S.; Moura, A. P.; Melo, M. J. *The journal of Physical Chemistry* 2004, 108 6975-6981.
- (95) Joosten, I.; van Bommel, M. R.; Keijzer, R. H.; Reschreiter, H. *Microchimica Acta* 2006, 155 169-174.
- (96) Indictor, N.; Koestler, R. T.; Sheryll, R. *Journal of the American Institute for Conservation* 1985, 24 104-109.
- (97) Aydin, I. *Microchemical Journal* 2008, 90 82-87.
- (98) Kargin, F.; Seyrek, K.; Bildik, A.; Aypak, S. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences* 2004, 28 609-612.
- (99) Ramírez-Pérez, A. H.; Buntinx, S. E.; Rosiles, R. *Small Ruminat Research* 2000, 37 231-242.

Anexos

Anexo I

Tabela I.1: Massas de $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pesadas para preparar os banhos de mordente e massas de lã e cochinilha usadas no tingimento, pelos métodos MDT e M+T. Notação utilizada para designar as amostras. Na coluna da direita é indicada a concentração do banho de mordente em mg de catião metálico (Me) do mordente por grama de lã ($\text{mg}_{\text{Me}}/\text{g}_{\text{lã}}$).

Corante	Método	Mordente	Notação	Massa de lã (g)	Massa de cochinilha (g)	Massa de mordente (g)	Concentração do banho de mordente (mol/dm^3)	Concentração ($\text{mg}_{\text{Me}}/\text{g}_{\text{lã}}$)
Cochinilha	MDT	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	CAIMDT3	1.0012	2.0060	0.0742	0.0031	4.22
			CAIMDT85	1.0000	2.0017	0.2019	0.0085	11.48
			CAIMDT1	1.0088	2.0098	2.3728	0.1000	133.78
		$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	CCuMDT16	1.0001	2.0000	0.0210	0.0017	5.34
			CCuMDT4	1.0005	2.0004	0.4999	0.0400	127.16
		$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	CFeMDT16	1.0001	2.0003	0.0240	0.0017	4.82
			CFeMDT4	1.0008	2.0010	0.5590	0.0402	112.20
	M+T	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	CAIM+T3	1.0003	2.0061	0.0714	0.0030	4.06
			CAIM+T85	1.0019	2.0043	0.2019	0.0085	11.46
			CAIM+T1	1.0017	2.0022	2.3720	0.1000	134.68
		$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	CCuM+T16	1.0008	2.0010	0.0212	0.0017	5.39
			CCuM+T4	1.0005	2.0009	0.5150	0.0413	131.00
		$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	CFeM+T16	1.0002	2.0003	0.0240	0.0017	4.82
			CFeM+T4	1.0011	2.0006	0.5583	0.0402	112.02

Tabela I.2: Massas de $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pesadas para preparar os banhos de mordente e massas de lã e alecrim usadas no tingimento, pelos métodos MDT e M+T. Notação utilizada para designar as amostras. Na coluna da direita é indicada a concentração do banho de mordente em mg de catião metálico (Me) do mordente por grama de lã ($\text{mg}_{\text{Me}}/\text{g}_{\text{lã}}$).

Corante	Método	Mordente	Notação	Massa de lã (g)	Massa de alecrim (g)	Massa de mordente (g)	Concentração do banho de mordente (mol/dm^3)	Concentração ($\text{mg}_{\text{Me}}/\text{g}_{\text{lã}}$)
Alecrim	MDT	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	AAIMDT3	1.0007	2.0009	0.0716	0.0030	4.07
			AAIMDT85	1.0000	2.0002	0.2020	0.0085	11.49
			AAIMDT1	1.0006	2.0003	2.3721	0.1000	134.83
		$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	ACuMDT16	1.0004	2.0009	0.0209	0.0017	5.32
			ACuMDT4	1.0002	2.0010	0.5006	0.0401	127.38
		$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	AFeMDT16	1.0002	2.0009	0.0234	0.0017	4.70
			AFeMDT4	1.0007	2.0004	0.5572	0.0401	111.85
	M+T	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	AAIM+T3	1.0005	2.0004	0.0717	0.0030	4.08
			AAIM+T85	1.0004	2.0008	0.2020	0.0085	11.48
			AAIM+T1	1.0006	2.0007	2.3723	0.1000	134.84
		$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	ACuM+T16	1.0001	2.0010	0.0201	0.0016	5.12
			ACuM+T4	1.0004	2.0010	0.5005	0.0401	127.33
		$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	AFeM+T16	1.0005	2.0010	0.0228	0.0016	4.58
			AFeM+T4	1.0001	2.0009	0.5565	0.0400	111.77

Tabela I.3: Valores de pH dos vários banhos usados nos processos de tingimentos pelo método MDT.



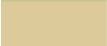

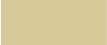

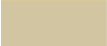
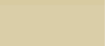
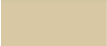
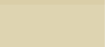

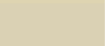
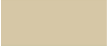
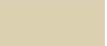
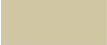
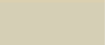
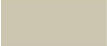


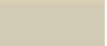
Corante	Amostra	pH do banho de mordente	pH do banho de mordente + lã	pH do banho de corante	pH do banho de corante + lã
Cochinilha	CAIMDT3	3.52	3.65	5.14	4.45
	CAIMDT85	3.23	3.40	5.17	3.94
	CAIMDT1	2.67	3.50	5.18	2.35
	CCuMDT16	3.85	4.98	5.11	4.71
	CCuMDT4	3.20	3.87	5.15	2.44
	CFeMDT16	3.35	5.15	5.15	4.76
	CFeMDT4	2.65	4.33	5.09	3.26
Alecrim	AAIMDT3	3.32	3.69	5.45	4.44
	AAIMDT85	3.03	3.39	5.47	3.72
	AAIMDT1	2.49	3.25	5.45	3.08
	ACuMDT16	4.37	4.99	5.23	4.80
	ACuMDT4	3.55	4.07	5.13	3.02
	AFeMDT16	3.82	5.97	5.35	4.77
	AFeMDT4	3.08	4.56	5.19	3.75

Tabela I.4: Valores de pH dos vários banhos usados nos processos de tingimentos pelo método M+T.

Corante	Amostra	Banho de corante	Banho de corante + mordente	Banho de corante + mordente + lã
Cochinilha	CAIM+T3	5.14	3.86	4.14
	CAIM+T85	5.06	2.92	3.21
	CAIM+T1	5.09	2.54	2.60
	CCuM+T16	5.18	3.78	4.83
	CCuM+T4	5.19	2.05	2.60
	CFeM+T16	5.23	3.92	4.61
	CFeM+T4	5.17	2.91	3.47
Alecrim	AAIM+T3	5.48	3.46	4.56
	AAIM+T85	5.43	2.93	3.54
	AAIM+T1	5.53	2.49	3.31
	ACuM+T16	5.16	4.37	5.11
	ACuM+T4	5.14	2.84	2.79
	AFeM+T16	5.33	4.43	5.04
	AFeM+T14	5.33	3.59	4.14

Anexo II

Tabela II.1: Valores das coordenadas $L^*a^*b^*$ e cor correspondente obtida com recurso ao programa Photoshop® para as amostras tingidas com alecrim e mordentadas com $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ nas concentrações 0.0030 mol/dm^3 (I), 0.0085 mol/dm^3 (II) e 0.1000 mol/dm^3 (III), pelo método M+T (a.) e MDT (b.).

a.I)					b.I)				
Envelhecimento artificial (h)	L^*	a^*	b^*	Cor	Envelhecimento artificial (h)	L^*	a^*	b^*	Cor
0	79.38	-4.28	25.55		0	79.55	-1.65	24.09	
48	82.14	1.19	26.92		48	78.74	1.18	24.05	
120	80.89	0.27	25.97		120	81.72	-0.11	22.27	
240	79.95	0.11	19.92		240	83.26	0.10	20.22	
360	80.79	0.76	20.11		360	85.06	0.18	18.80	
480	80.49	1.03	21.23		480	84.08	-0.38	16.36	
600	81.10	0.58	18.85		600	83.54	-0.10	16.98	
720	79.88	-0.13	19.34		720	82.79	-1.03	14.21	
840	79.80	-0.60	11.52		840	82.74	-0.39	17.74	
960	78.67	-0.43	9.68		960	81.63	-0.81	12.71	













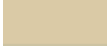
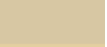






a.II)					b.II)				
Envelhecimento artificial (h)	L^*	a^*	b^*	Cor	Envelhecimento artificial (h)	L^*	a^*	b^*	Cor
0	81.70	-4.73	27.56		0	78.85	-3.22	31.81	
48	83.43	-0.14	26.65		48	79.22	2.03	30.71	
120	83.77	0.43	26.29		120	80.25	1.88	28.32	
240	84.19	0.91	23.75		240	80.81	1.14	24.90	
360	83.82	0.68	21.26		360	81.84	1.30	26.60	
480	80.63	-0.07	16.96		480	78.97	2.08	26.45	
600	81.74	0.51	19.87		600	80.63	0.87	21.31	
720	79.16	-0.52	17.93		720	83.64	1.52	26.47	
840	78.51	-0.31	14.63		840	79.99	2.04	27.11	
960	77.86	-0.17	7.38		960	75.40	0.36	18.13	

Tabela II.1: Continuação

a.III)					b.III)				
Envelhecimento artificial (h)	L*	a*	b*	Cor	Envelhecimento artificial (h)	L*	a*	b*	Cor
0	83.53	-2.31	27.63		0	81.58	-3.34	29.56	
48	83.28	2.38	28.94		48	79.59	0.72	29.75	
120	82.13	1.92	24.78		120	79.66	2.15	27.97	
240	81.58	1.57	24.38		240	80.20	0.80	25.47	
360	79.91	1.14	18.93		360	80.71	1.36	23.66	
480	80.68	1.17	21.26		480	79.74	1.23	22.67	
600	83.00	1.12	24.09		600	79.56	1.58	22.66	
720	81.66	0.46	18.25		720	80.04	0.96	21.04	
840	78.51	0.32	17.03		840	76.66	1.01	20.46	
960	78.33	0.06	15.93		960	73.57	0.43	16.20	

Tabela II.2: Valores das coordenadas L*a*b* e cor correspondente obtida com recurso ao programa Photoshop® para as amostras de lã tingidas com cochilinha e mordentadas com $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ a 0.0030 mol/dm^3 (I), 0.0085 mol/dm^3 (II) e 0.1000 mol/dm^3 (III), pelo método M+T (a.) e MDT (b.).

a.I)					b.I)				
Envelhecimento artificial (h)	L*	a*	b*	Cor	Envelhecimento artificial (h)	L*	a*	b*	Cor
0	30.49	36.92	15.86		0	28.43	40.40	16.36	
48	34.92	35.22	16.31		48	29.92	38.32	17.22	
120	38.14	34.36	16.58		120	29.65	38.24	19.43	
240	41.27	29.76	17.77		240	37.43	34.64	18.78	
360	43.75	25.42	16.24		360	41.08	31.65	17.00	
480	43.89	24.03	15.39		480	39.95	35.15	14.83	
600	45.74	25.00	17.13		600	41.59	31.42	17.57	
720	49.92	22.09	15.86		720	41.63	30.34	19.75	
840	51.72	21.74	17.24		840	46.20	27.35	17.25	
960	52.86	17.63	15.67		960	47.65	27.08	18.53	

Tabela II.2: Continuação.

a.II)					b.II)				
Envelhecimento artificial (h)	L*	a*	b*	Cor	Envelhecimento artificial (h)	L*	a*	b*	Cor
0	42.73	34.95	16.35		0	25.18	39.51	15.71	
48	40.84	33.31	15.68		48	26.68	41.92	15.06	
120	41.57	32.69	15.78		120	26.60	37.88	14.42	
240	44.53	24.73	15.08		240	29.24	36.17	13.99	
360	45.97	25.70	15.66		360	33.45	33.79	15.72	
480	47.21	22.40	15.86		480	34.95	31.29	13.77	
600	50.22	21.64	15.02		600	35.30	30.88	13.30	
720	48.59	19.80	15.31		720	38.42	27.63	13.45	
840	49.10	16.40	14.03		840	41.30	27.55	16.14	
960	49.53	14.89	12.91		960	40.96	23.59	13.75	

a.III)					b.III)				
Envelhecimento artificial (h)	L*	a*	b*	Cor	Envelhecimento artificial (h)	L*	a*	b*	Cor
0	67.49	19.28	7.92		0	45.01	23.54	0.33	
48	70.14	13.95	11.21		48	45.24	20.83	2.75	
120	72.60	10.59	12.66		120	49.03	18.14	7.42	
240	71.91	9.47	12.50		240	50.23	15.28	7.51	
360	72.89	6.71	13.56		360	53.73	12.15	9.29	
480	71.94	7.25	14.42		480	53.23	12.56	9.91	
600	71.78	5.84	13.35		600	58.95	9.09	8.57	
720	68.29	4.11	11.10		720	58.46	7.77	8.91	
840	65.78	2.72	8.96		840	55.39	8.76	5.77	
960	60.73	2.43	7.60		960	56.49	8.36	10.76	

Tabela II.3: Valores das coordenadas $L^*a^*b^*$ e cor correspondente obtida com recurso ao programa Photoshop® para as amostras tingidas com alecrim e mordentadas com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nas concentrações 0.0016 mol/dm^3 (I), 0.0400 mol/dm^3 (II), pelo método M+T (a.) e MDT (b.).

a.I)					b.I)				
Envelhecimento artificial (h)	L^*	a^*	b^*	Cor	Envelhecimento artificial (h)	L^*	a^*	b^*	Cor
0	60.57	-0.90	29.89		0	58.70	-1.36	28.32	
48	61.28	1.61	29.94		48	63.40	0.54	28.57	
120	63.48	1.29	28.69		120	65.63	0.46	27.57	
240	65.27	0.82	27.20		240	67.02	0.36	27.19	
360	69.57	0.10	26.77		360	67.87	-0.41	25.08	
480	70.30	-0.17	25.47		480	69.54	-0.70	25.12	
600	69.15	-0.37	23.50		600	69.13	-0.65	27.95	
720	71.39	-0.54	24.91		720	71.96	-1.10	22.97	
840	71.32	-0.86	23.77		840	72.31	-1.24	23.73	
960	71.82	-0.82	24.06		960	73.01	-1.03	25.34	

a.II)					b.II)				
Envelhecimento artificial (h)	L^*	a^*	b^*	Cor	Envelhecimento artificial (h)	L^*	a^*	b^*	Cor
0	50.69	2.15	22.34		0	51.62	1.45	25.30	
48	51.51	3.07	21.51		48	50.05	3.80	25.04	
120	48.24	3.37	22.37		120	50.02	4.04	25.06	
240	47.37	3.16	22.99		240	53.87	3.55	27.91	
360	49.81	3.12	24.87		360	51.84	4.32	27.64	
480	50.78	2.85	23.37		480	54.08	3.44	27.50	
600	51.82	2.17	24.91		600	60.41	3.21	30.47	
720	51.35	3.09	26.52		720	60.66	2.91	28.06	
840	53.22	2.18	25.42		840	60.24	2.27	29.45	
960	60.24	1.89	29.53		960	61.26	1.64	28.79	

Tabela II.4: Valores das coordenadas $L^*a^*b^*$ e cor correspondente obtida com recurso ao programa Photoshop® para as amostras de lã tingidas com cochinha e mordentadas com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 0.0016 mol/dm^3 (I), 0.0400 mol/dm^3 (II), pelo método M+T (a.) e MDT (b.).





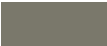

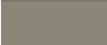




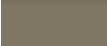
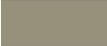

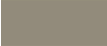
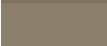
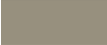

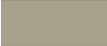
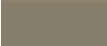
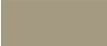



a.I)					b.I)				
Envelhecimento artificial (h)	L*	a*	b*	Cor	Envelhecimento artificial (h)	L*	a*	b*	Cor
0	25.70	28.78	8.63		0	20.11	23.38	3,27	
48	25.98	27.94	9.31		48	19.97	21.58	3.56	
120	26.68	28.81	11.19		120	20.43	20.92	2.72	
240	30.81	28.68	13.24		240	20.62	20.74	3.20	
360	31.85	27.59	13.71		360	20.38	21.40	2.77	
480	33.61	27.17	12.98		480	23.94	19.42	3.29	
600	37.70	24.21	13.97		600	24.28	20.98	3:21	
720	38.46	23.18	13.88		720	23.33	20.96	3.21	
840	40.09	24.00	14.68		840	26.16	20.76	3.88	
960	41.29	20.11	14.10		960	23.88	20.33	3.62	
a.II)					b.II)				
Envelhecimento artificial (h)	L*	a*	b*	Cor	Envelhecimento artificial (h)	L*	a*	b*	Cor
0	52.93	2.97	13.65		0	40.55	5.32	4.48	
48	53.14	2.78	14.84		48	41.09	5.52	5.60	
120	55.39	2.44	14.34		120	40.87	5.47	5.77	
240	52.11	3.09	14.75		240	41.73	6.07	6.06	
360	46.31	3.69	15.12		360	40.08	6.93	5.90	
480	47.34	3.60	16.19		480	41.03	7.43	6.09	
600	45.99	3.42	14.88		600	41.73	7.66	6.84	
720	51.05	3.80	15.01		720	45.45	8.10	8.45	
840	46.69	3.40	15.08		840	45.89	8.19	9.82	
960	50.52	3.21	16.09		960	45.09	8.48	9.50	

Tabela II.5: Valores das coordenadas $L^*a^*b^*$ e cor correspondente obtida com recurso ao programa Photoshop® para as amostras tingidas com alecrim e mordentadas com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nas concentrações 0.0016 mol/dm^3 (I), 0.0400 mol/dm^3 (II), pelo método M+T (a.) e MDT (b.).

a.I)					b.I)				
Envelhecimento artificial (h)	L^*	a^*	b^*	Cor	Envelhecimento artificial (h)	L^*	a^*	b^*	Cor
0	50.10	-1.21	6.77		0	48.14	0.26	11.96	
48	55.69	-0.40	9.43		48	49.31	1.68	12.58	
120	54.34	-0.25	8.85		120	48.31	1.68	12.58	
240	55.71	0.08	9.32		240	50.05	1.35	12.33	
360	59.64	0.34	11.76		360	49.23	1.51	11.74	
480	57.69	0.35	10.25		480	53.79	2.12	13.33	
600	59.84	0.38	11.38		600	54.51	2.15	14.30	
720	65.81	0.39	12.35		720	53.31	1.41	12.04	
840	64.26	0.60	13.67		840	56.72	2.22	15.74	
960	63.92	0.21	11.55		960	54.69	2.49	14.60	

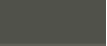


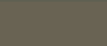

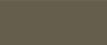

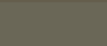

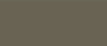

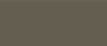

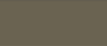

















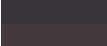

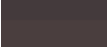



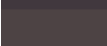





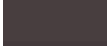







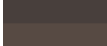

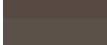

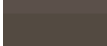

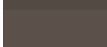


a.II)					b.II)				
Envelhecimento artificial (h)	L^*	a^*	b^*	Cor	Envelhecimento artificial (h)	L^*	a^*	b^*	Cor
0	34.34	-2.21	3.39		0	30.77	-1.69	8.15	
48	40.23	-1.21	5.32		48	42.17	-0.18	9.91	
120	41.41	-0.82	6.47		120	39.86	0.11	10.86	
240	38.38	-0.23	7.00		240	42.54	-0.26	9.09	
360	40.77	-0.08	7.33		360	41.89	0.26	9.62	
480	44.66	0.62	9.11		480	39.86	0.37	9.02	
600	47.30	0.43	9.71		600	42.49	0.70	10.69	
720	46.13	0.56	9.75		720	47.81	0.71	10.75	
840	49.35	0.84	10.53		840	50.57	0.88	10.85	
960	49.38	1.10	10.50		960	49.98	1.57	3.25	

Tabela II.6: Valores das coordenadas $L^*a^*b^*$ e cor correspondente obtida com recurso ao programa Photoshop® para as amostras de lã tingidas com cochinha e mordentadas com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a 0.0016 mol/dm^3 (I), 0.0400 mol/dm^3 (II), pelo método M+T (a.) e MDT (b.).

a.I)					b.I)				
Envelhecimento artificial (h)	L^*	a^*	b^*	Cor	Envelhecimento artificial (h)	L^*	a^*	b^*	Cor
0	20.59	17.53	3.61		0	21.28	4.58	-2.40	
48	22.03	19.05	3.75		48	21.09	4.76	-3.28	
120	23.53	17.84	5.89		120	22.39	5.49	-2.22	
240	31.85	16.03	9.59		240	21.76	4.31	-1.60	
360	33.42	15.32	10.56		360	22.60	3.78	-2.02	
480	37.35	14.26	11.61		480	21.95	4.22	-2.84	
600	40.11	13.01	11.65		600	25.89	4.71	0.76	
720	39.21	13.03	11.68		720	27.76	5.08	2.10	
840	39.91	11.84	10.93		840	24.98	3.82	-1.21	
960	41.12	10.49	9.75		960	28.82	5.23	0.71	

a.II)					b.II)				
Envelhecimento artificial (h)	L^*	a^*	b^*	Cor	Envelhecimento artificial (h)	L^*	a^*	b^*	Cor
0	44.43	2.23	8.89		0	25.33	3.98	-0.82	
48	47.10	2.12	9.85		48	28.11	3.21	1.87	
120	44.38	1.50	7.24		120	26.11	3.51	0.92	
240	45.24	1.94	7.05		240	27.94	2.48	3.25	
360	47.71	1.83	7.76		360	29.86	2.37	4.76	
480	46.74	2.37	10.26		480	27.61	2.50	2.78	
600	48.27	2.42	11.12		600	32.83	3.78	6.10	
720	50.17	1.79	9.06		720	35.38	4.24	6.16	
840	51.29	2.30	10.96		840	31.74	2.85	6.39	
960	47.03	2.51	9.65		960	34.94	3.89	5.17	

Anexo III

Tabela III.1: Parâmetros obtidos para as curvas de calibração usadas na quantificação de alumínio nas amostras de lã tingidas com alecrim e cochinha, pelos métodos M+T e MDT.

Recta ^a	Gama de linearidade (mg/dm ³)	m (erro padrão)	b (erro padrão)	R ²	LOD (mg/dm ³)	LOQ (mg/dm ³)
1	0.0-0.20	326533 (±3997.1)	7336.56 (±366.5)	0.9993	0.0022	0.0045
2	0.0-0.20	266021 (±4042.4)	5858.91 (±370.6)	0.9988	0.0028	0.0056

^aNota – Recta 1: Primeiras análises realizadas; Recta 2: Repetição da análise de algumas amostras.

Tabela III.2: Parâmetros obtidos para as curvas de calibração usadas na quantificação do cobre nas amostras de lã tingidas com alecrim e cochinha, pelos métodos M+T e MDT.

Recta ^a	Gama de linearidade (mg/dm ³)	m (erro padrão)	b (erro padrão)	R ²	LOD (mg/dm ³)	LOQ (mg/dm ³)
1	0.00-6.00	0.0276 (±0.0001)	-0.0004 (±0.0004)	0.9999	0.032	0.064
2	0.00-6.00	0.0272 (±0.0002)	-0.0001 (±0.0005)	0.9998	0.040	0.081

^aNota – Recta 1: Primeiras análises realizadas; Recta 2: Repetição da análise de algumas amostras.

Tabela III.3: Parâmetros obtidos para as curvas de calibração usadas na quantificação do ferro nas amostras de lã tingidas com alecrim e cochinha, pelos métodos M+T e MDT.

Recta	Gama de linearidade (mg/L)	m (erro padrão)	b (erro padrão)	R ²	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)
1	0.00-6.00	0.0101 (±0.0001)	0.0002 (±0.0004)	0.9992	0.088	0.176

Anexo IV

Tabela IV.1: Parâmetros obtidos para as curvas de calibração usadas na quantificação de alumínio, cobre, ferro e zinco nas amostras dos tapetes em estudo.

Metal	Gama de linearidade (mg/dm³)	m (erro padrão)	b (erro padrão)	R²	LOD (mg/dm³)	LOQ (mg/dm³)
Alumínio	0.0-1.0	298300.1 (±1454.5)	75332.3 (±640.7)	0.9999	0.0043	0.0086
Cobre	0.0-1.0	242004,6 (±1756.9)	12249,0 (±682.7)	0.9996	0.0056	0.0113
Ferro	0.0-1.0	468972,6 (±2459.5)	12073.5 (±955.7)	0.9998	0.0041	0.0082
Zinco	0.0-0.5	1381994,6 (±1597.1)	17509.7 (±338.3)	1.0000	0.0005	0.0010